

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-268239

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/32  
 G03F 7/00  
 G03F 7/004  
 // B41C 1/10  
 B41N 1/14

(21)Application number : 2001-062077

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.2001

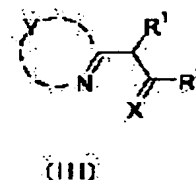
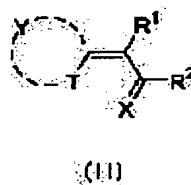
(72)Inventor : MUROTA YASUBUMI  
 NAGASE HIROYUKI  
 KONDO SHUNICHI

## (54) METHOD FOR MAKING PRINTING PLATE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for making a high sensitivity photosensitive planographic printing plate by which light fog is suppressed and the improvement of processing stability due to the decrease of scum in a developing solution is achieved.

**SOLUTION:** A photosensitive planographic printing plate containing a sensitizing dye of formula (II) or (III) (where T is -S- or -NR<sub>3</sub>-, R<sub>3</sub> is H, alkyl or aryl; Y is a nonmetallic atomic group forming the basic nucleus of the dye together with the adjacent T or N and adjacent C; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each H or a monovalent nonmetallic atomic group and may bond to each other to form the acidic nucleus of the dye; X is O, S or =NR<sub>4</sub> and R<sub>4</sub> is H or a monovalent nonmetallic atomic group) is photoengraved by carrying out exposure with laser light and development with a non-silicate developing solution containing an inorganic alkali agent and a nonionic compound of the formula A-W (where A is a hydrophobic organic group which satisfies (logP of A-H)≥1.5 and W is a nonionic hydrophilic organic group which satisfies (logP of W-H)<1.0).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-268239

(P2002-268239A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマート* (参考)
G 0 3 F 7/32		G 0 3 F 7/32	2 H 0 2 5
7/00	5 0 3	7/00	5 0 3 2 H 0 8 4
7/004	5 0 3	7/004	5 0 3 Z 2 H 0 9 6
// B 4 1 C 1/10		B 4 1 C 1/10	2 H 1 1 4
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 49 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-62077(P2001-62077)

(22) 出願日 平成13年3月6日 (2001.3.6)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 室田 泰文

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 長瀬 博幸

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

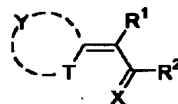
(54) 【発明の名称】 印刷版の製版方法

(57) 【要約】

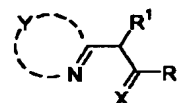
【課題】 光カブリを抑制し、かつ、現像液カス低減による処理安定性向上をもたらす、高感度な感光性平版印刷版を製版する方法を提供する。

【解決手段】 式 (II) 又は (III) の増感色素 (T は -S- 又は -NR<sup>3</sup>-, R<sup>3</sup> は水素原子、アルキル基又はアリール基、Y は隣接する T 又は窒素原子、及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は各々水素原子又は一価の非金属原子団であり、互いに結合して色素の酸性核を形成してもよく、X は酸素原子、硫黄原子又は =NR<sup>4</sup>、R<sup>4</sup> は水素原子又は一価の非金属原子団を表す) を含有する感光性平版印刷版を、レーザー光で露光後、無機アルカリ剤及び、式 (I) A-W (A は A-H の logP が 1.5 以上の疎水性有機基、W は W-H の logP が 1.0 未満の非イオン性の親水性有機基を表す) の非イオン性化合物を含有する非珪酸塩系の現像液で現像して、製版する。

【化1】



(II)



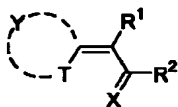
(III)

## 【特許請求の範囲】

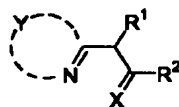
【請求項1】 下記一般式 (II) 及び (III) で表される増感色素のうちの少なくとも1種を含有してなる感光性平版印刷版を、レーザー光で露光後、無機アルカリ剤および、下記一般式 (I) で表される非イオン性化合物を含有する非珪酸塩系の現像液を用いて現像する事を特徴とする製版方法。

A—W (I) (式 (I) 中、AはA—HのlogPが1.5以上の疎水性有機基を表し、WはW—HのlogPが1.0未満の非イオン性の親水性有機基を表す。) 10

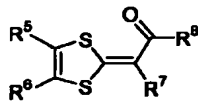
【化1】



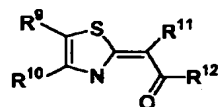
(II)



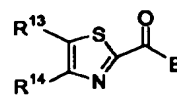
(III)



(IV)



(V)



(VI)

(式 (IV) ~ (VI) 中、R<sup>5</sup> ~ R<sup>14</sup> はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団を表し、Bは置換基を有していてもよい芳香族環又は置換基を有していてもよいヘテロ環を表す。また、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>及びR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。)

【請求項3】 現像液が2価金属に対するキレート剤を含有する事を特徴とする請求項1又は2に記載の平版印刷版の製版方法。

【請求項4】 現像液がpH10.0から12.5であり、電導度が3~30 mS/cmである事を特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の平版印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の色素を含有してなる感光性平版印刷版を特定の現像液を用いて現像する製版方法に関するものである。更に詳しくは、光カブリによる印刷汚れがほとんど見られない非常に硬調な画像が得られ、現像カスを大幅に減らす平版印刷版の製版方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、高感度な感光性平版印刷版は多く知られている。例えば、特開平9-272096号、特開平8-262715号、特開2000-206690号などには、チタノセン光開始剤と増感色素の組み合わせ開始系を用いた非常に高感度な印刷版用感光性組成物が開示されている。しかし、これらの高感度印刷版は、取り扱い時、保存時および露光時などに、微量の漏れ光により感光層中の重合成分が重合により硬化し、その部分が現像で取り除かれず

(式 (II) 又は (III) 中、Tは硫黄原子又は—NR<sup>3</sup>—を表し、R<sup>3</sup>は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。Yは隣接するT又は窒素原子、及び隣接炭素原子と共同して、色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団であり、互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。Xは酸素原子、硫黄原子又は=NR<sup>4</sup>を表す。R<sup>4</sup>は水素原子又は一価の非金属原子団を表す。)

【請求項2】 増感色素が下記一般式 (IV)、(V) 及び (VI) で表される増感色素の少なくとも1種である請求項1記載の製版方法。

【化2】

に非画像部に印刷汚れが発生する、いわゆる光カブリが生じやすいといった問題があった。特に、内面ドラム方式（インナードラム型）のレーザー露光機で露光を行う場合に、このような高感度印刷版は反射光（フレア光）による光カブリを生じやすい。例えば感材としてネガ型の版を使用した場合、版の片側に全面ベタのような画像を露光すると、その反対側が非画像部の場合薄く現像不良ぎみのカブリが生じ、またその反対側（光源に対して反対側を180°とすると140°~220°程度）が網点の場合、網点が太るような不具合が生じ、微小な画像やハイライト部が再現されにくいという問題があり、改良が望まれていた。また、これらの印刷版では、長期間現像処理を続けていると現像液中に不要物が蓄積、凝集沈降し現像カスとなり現像処理を不安定化する要因となっていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明では上記従来の技術の欠点を克服し、光カブリを抑制し、かつ、現像液カス低減による処理安定性向上をもたらし、高感度な感光性平版印刷版とその印刷版製版方法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、下記の製版方法により上記の課題を達成することを見出した。

(1) 下記一般式 (II) 及び (III) で表される増感色素のうちの少なくとも1種を含有してなる感光性平版印刷版を、レーザー光で露光後、無機アルカリ剤および、下

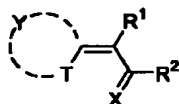
記一般式 (I) で表される非イオン性化合物を含有する非珪酸塩系の現像液を用いて現像する事を特徴とする製版方法。

【0005】 A-W (I)

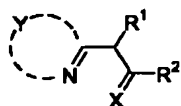
(式 (I) 中、AはA-HのlogPが1.5以上の疎水性有機基を表し、WはW-HのlogPが1.0未満の非イオン性の親水性有機基を表す。)

【0006】

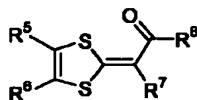
【化3】



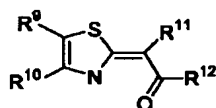
(II)



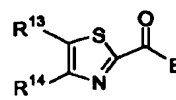
(III)



(IV)



(V)



(VI)

【0010】 (式 (IV) ~ (VI) 中、R<sup>5</sup> ~ R<sup>14</sup> はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団を表し、Bは置換基を有していてもよい芳香族環又は置換基を有していてもよいヘテロ環を表す。また、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>及びR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。)

【0011】 (3) 現像液が2価金属に対するキレート剤を含有する事を特徴とする上記(1)又は(2)に記載の平版印刷版の製版方法。

(4) 現像液がpH10.0から12.5であり、電導度が30~30 mS/cmである事を特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載の平版印刷版の製版方法。

【0012】 本発明で用いる現像液は、従来の現像液に比べて浸透性が低く、光硬化部の内部や、支持体表面を破壊せずに、表面から溶解していく事を特徴としている。この現像液を用いた場合は、現像液が硬化部に浸透して、画像部が支持体からボロリと剥離されてしまうような事が無く、感光層の硬化度にきちんと対応した形で現像する事が出来る。フレア光のような微量な光で硬化してしまつた部分は硬化度が低く、一方、レーザー露光された画像部は硬化度が十分に高いため、本発明中の現像液を用いた場合には、フレア光により微妙に硬化した非画像部はきちんと現像され、レーザー露光部は現像されずに、しっかりとした画像部を形成することが出来る。すなわち、本発明における製版方法を用いることで、非常に高感度な印刷版を用いて、非常に硬調な画像形成が可能である事を見出し、本発明に到達したものである。

【0013】 特に、本発明においては、現像液組成物について鋭意検討した結果、特殊な成分からなる現像液により、画像形成性を損なわずに印刷時の汚れと耐刷性の

【0007】 (式 (II) 又は (III) 中、Tは硫黄原子又は-NR<sup>3</sup>-を表し、R<sup>3</sup>は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。Yは隣接するT又は窒素原子、及び隣接炭素原子と共同して、色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団であり、互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。Xは酸素原子、硫黄原子又は=NR<sup>4</sup>を表す。R<sup>4</sup>は水素原子又は一価の非金属原子団を表す。)

【0008】 (2) 増感色素が下記一般式 (IV)、(V) 及び (VI) で表される増感色素の少なくとも1種である上記(1)に記載の製版方法。

【0009】

【化4】

両立ができ、かつ、上述の現像液不溶性化合物を溶解或いは長時間分散安定化でき、処理安定性をも向上することに成功した。

【0014】 特殊な現像液とは、現像液組成物として以下の要件を満たすものであると現在のところは考えている。第1に画像形成性に対し極めて良好な働きをすること(未露光部の現像性は高く、露光部に対する現像液の浸透性は低い。また、感光層の溶解挙動は非膨潤的であり、感光層表面から順に溶解していく)。第2に未露光部の感光層を完全に除去することができ、支持体表面を印刷汚れの発生しない親水面として再生できること。第3に上述の現像不溶性化合物を安定に分散或いは可溶化するため、これらの不溶性化合物と相互作用する疎水性サイトと水中で分散安定化させる親水性サイトを有する前記一般式 (I) の非イオン性化合物を含有すること。第4に塩析や現像速度低下を防ぐため、塩濃度が低いこと(非珪酸塩系であり、pHも従来のアルカリ現像液に比較して低いことが必要)。第5に現像処理時の不安定化要因となる、水に含有されるCaイオン等の2価金属を除去するキレート剤を含有すること。この内、第1、第2に関しては感光層成分の特徴も重要な要因となる。特に光重合性の平版印刷版の感光層であれば制約は受けないが、現在判っているところでは、感光層酸価が従来のものよりも低いことは、本発明の現像液との相乗効果を得る点では、重要であると考えられる。

【0015】

【発明の実施の形態】 以下、本発明における、光カブリを抑制し、かつ、現像液カス低減による処理安定性向上をもたらす、高感度な感光性平版印刷版とその印刷版製版方法について、さらに詳細に説明する。

【0016】〔感光性平版印刷版〕まず、本発明に使用される感光性平版印刷版について説明する。

【0017】〔感光層〕その中でも、本発明に使用される感光性平版印刷版の感光層について、はじめに説明する。本発明に使用される感光性平版印刷版の感光層は、特に限定されないが、レーザー描画可能なネガ型の光重合系の感光層であることが好ましい。光重合系感光層の主な成分は、

- a) 光重合開始系、
- b) 付加重合可能なエチレン性不飽和二重結を有する化合物 10
- c) アルカリ水溶液に可溶又は膨潤性の高分子重合体であり、必要に応じ、着色剤、可塑剤、熱重合禁止剤等の種々の化合物が添加される。

【0018】a) 光重合開始系

本発明における光重合開始系は特定の構造を有する増感色素と公知である種々の光重合性開始剤との組み合わせからなる。以下、順に説明する。

【0019】本発明における増感色素は、上記一般式 (I) 及び/又は (II) で表される構造を有する。これらの色素は、光開始剤と組み合わせた場合に、著しく感度が向上する事が見出されている。例えば、特願平11-318518号にはチオキサントン、ジチオール化合物とアシルホスフィンとの組み合わせ、特願2000-306431号にはボレート、とリアジン化合物と増感色素の組み合わせが記載されている。この非常に効率のよい増感作用の理由としては、以下のように考えている。すなわち、本発明における色素は発光強度が強いことから、光吸収後の励起状態寿命が長くなり、色素増感反応の効率が高いものと思われる。また、これらの構造を有する増感色素は吸収ピークがシャープであり、特定の波長域に強い吸収を有する。このため、光源としてレーザー光のような単独波長を持つものを用いる場合に、吸収特性がマッチングした増感色素を選択することで非常に効率よくエネルギーを吸収することが出来ることも、効率を上げる点で有利に働くと考えられる。 20

【0020】以下、一般式 (II) 又は (III) で表される増感色素について詳しく説明する。Tは-S-又は-NR<sup>3</sup>-を表し、R<sup>3</sup>は水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、又は置換もしくは非置換のアリール基を表し、Yは隣接するT又は窒素原子、および隣接炭素原子と共同して、色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表す。 40

【0021】R<sup>3</sup>の好ましい例について具体的に述べる。好ましいアルキル基の例としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサ 50

デシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0022】置換アルキル基の置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N、N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N、N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N、N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N、N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル 50

基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）及びその共役塩基（以下、スルホナト基と称す）、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基（ $-PO_3H_2$ ）及びその共役塩基（以下、ホスフォナト基と称す）、ジアルキルホスフォノ基（ $-PO_3(alkyl)_2$ ）、ジアリールホスフォノ基（ $-PO_3(aryl)_2$ ）、アルキルアリールホスフォノ基（ $-PO_3(alkyl)(aryl)$ ）、モノアルキルホスフォノ基（ $-PO_3H(alkyl)$ ）及びその共役塩基（以後、アルキルホスフォナト基と称す）、モノアリールホスフォノ基（ $-PO_3H(aryl)$ ）及びその共役塩基

（以後、アリールホスフォナト基と称す）、ホスフォノオキシ基（ $-OPO_3H_2$ ）及びその共役塩基（以後、ホスフォナトオキシ基と称す）、ジアルキルホスフォノオキシ基（ $-OPO_3(alkyl)_2$ ）、ジアリールホスフォノオキシ基（ $-OPO_3(aryl)_2$ ）、アルキルアリールホスフォノオキシ基（ $-OPO_3(alkyl)(aryl)$ ）、モノアルキルホスフォノオキシ基（ $-OPO_3H(alkyl)$ ）及びその共役塩基（以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す）、モノアリールホスフォノオキシ基（ $-OPO_3H(aryl)$ ）及びその共役塩基（以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す）、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0023】これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

【0024】ヘテロアリール基としては、窒素、酸素、

硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、もしくは多環芳香族環が用いられ、好ましくは、フラン、ピロール、ピリジン、等の5員、または6員環芳香族置換基が使用できる。

【0025】また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基（ $GlCO-$ ）におけるGlとしては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。これら置換基の内、更により好ましいものとしてはハロゲン原子（ $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$ ）、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリールホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリールホスフォノ基、アリールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリール基、アルケニル基が挙げられる。

【0026】一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

【0027】該置換基とアルキレン基を組み合わせる事により得られる $R^3$ として好ましい置換アルキル基の、具体例としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキシエチル

基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メ  
トキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブ  
チル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバ  
モイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、  
N, N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N- (メ  
トキシフェニル) カルバモイルエチル基、N-メチル-N  
- (スルホフェニル) カルバモイルメチル基、スルホブ  
チル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル  
基、N-エチルスルファモイルメチル基、N, N-ジブ  
ロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファ  
モイルプロピル基、N-メチル-N- (ホスフォノフェ  
ニル) スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル  
基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブ  
チル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフ  
オノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホ  
スフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、  
ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブ  
チル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -メチルベン  
ジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベ  
ンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメ  
チル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メ  
チルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチ  
ニル基、3-ブチニル基、等を挙げることができる。

【0028】R<sup>3</sup>として好ましいアリール基の具体例と  
しては、1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成した  
もの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したも  
のを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、  
ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデ  
ニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、を挙げる  
ことができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル  
基がより好ましい。

【0029】R<sup>3</sup>として好ましい置換アリール基の具体  
例としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置  
換基として、一価の非金属原子団を有するものが用いら  
れる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、  
置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基におけ  
る置換基として示したものを挙げることができる。この  
様な、置換アリール基の好ましい具体例としては、ピフ  
フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメ  
ニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオ  
フェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメ  
チルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェ  
ニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフ  
ェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル  
基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、  
ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、ア  
セチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル  
基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル  
基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセ  
チルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフ

ェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニル  
フェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロ  
ロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェ  
ニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-  
ジプロピルカルバモイルフェニル基、N- (メトキシフ  
ェニル) カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-  
 (スルホフェニル) カルバモイルフェニル基、スルホフ  
ェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェ  
ニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-  
ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルス  
ルファモイルフェニル基、N-メチル-N- (ホスフォ  
ノフェニル) スルファモイルフェニル基、ホスフォノフ  
ェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォ  
ノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチ  
ルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル  
基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナト  
フェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-  
ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチル  
プロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-  
ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基、等を  
挙げることができる。

【0030】次に、一般式 (II) 及び (III) における  
R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>について具体的に説明する。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>  
はそれぞれ独立して、水素原子または一価の非金属原子  
団、例えば、ハロゲン原子 (-F、-Br、-Cl、-  
I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ  
基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、  
アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-  
アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-  
アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-  
アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カ  
ルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ  
基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジア  
ルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカル  
バモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバ  
モイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスル  
ホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキ  
ルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレ  
イド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジア  
ルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',  
N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-  
アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-ア  
リールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレ  
イド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、  
N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、  
N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、  
N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-ア  
リール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジア  
リール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジア  
リール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-ア

10

20

30

40

50



リール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリアル-N-アリアルウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリアル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリアル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリアルカルバモイル基、N, N-ジアリアルカルバモイル基、N-アルキル-N-アリアルカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)及びその共役塩基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシルホニル基、アリーロキシルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリアルスルフィナモイル基、N, N-ジアリアルスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリアルスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリアルスルファモイル基、N, N-ジアリアルスルファモイル基、N-アルキル-N-アリアルスルファモイル基、ホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)及びその共役塩基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアリアルホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリアルホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H(alkyl))及びその共役塩基(以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリアルホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H(aryl))及びその共役塩基(以後、アリアルホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)及びその共役塩基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアリアルホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリアルホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H(alkyl))及びその共役塩基(以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリアルホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H(aryl))及びその共役塩基(以後、アリアルホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリアル基、ヘテロアリアル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられ、これらのより具体的な例は、先のR<sup>3</sup>に関して説明したものである。

【0031】また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに結合して、先述のL. G. Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 5326-5358(1951). 及び参考文献に記載されるメロシアン色素

類における酸性核を構成してもよい。

【0032】酸性核の具体例としては、1, 3-ジカルボニル核(例えば、1, 3-インダンジオン、1, 3-シクロヘキサンジオン、5, 5-ジメチルシクロヘキサンジオン、1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン等)、ピラゾリノン核(例えば、3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-(2-ベンゾチアゾリル)-3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン等)、イソオキサゾリノン核(例えば、3-フェニル-2-イソオキサゾリン-5-オン、3-メチル-2-イソオキサゾリン-5-オン等)、オキシインドール核(例えば、1-アルキル-2, 3-ジヒドロ-2-オキシインドール等)、2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロピリミジン核(例えば、バルビツル酸または2-チオバルビツル酸およびそのN置換誘導体、例えば、1, 3-ジエチルバルビツル酸、1, 3-ジエチル-2-チオバルビツル酸、1, 3-ジブチルバルビツル酸、1, 3-ジブチル-2-チオバルビツル酸、1, 3-ジフェニルバルビツル酸、1, 3-ジフェニル-2-チオバルビツル酸、1, 3-ジメトキシカルボニルメチルバルビツル酸、1, 3-ジメトキシカルボニルメチル-2-チオバルビツル酸等)、2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核(例えば、ローダニンおよびそのN置換誘導体、例えば、3-メチルローダニン、3-エチルローダニン、3-フェニルローダニン、3-アリルローダニン、3-ベンジルローダニン、3-カルボキシメチルローダニン、3-カルボキシエチルローダニン、3-メトキシカルボニルメチルローダニン、3-ヒドロキシエチルローダニン、3-モルフォリノエチルローダニン、等)、2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン核(すなわち、2-チオ-2, 4-(3H, 4H)-オキサゾールジオン核、例えば、2-エチル-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン等)、チアナフテノン核(例えば、3(2H)-チアナフテノン、3(2H)-チアナフテノン-1, 1-ジオキサイド等)、2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン核(例えば、3-エチル-2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン等)、2, 4-チアゾリジンジオン核(例えば、2, 4-チアゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-チアゾリジンジオン、3-フェニル-2, 4-チアゾリジンジオン等)、チアゾリジノン核(例えば、4-チアゾリジノン、3-エチル-4-チアゾリジノン、2-エチルメルカプト-4-チアゾリジノン、2-メチルフェニルアミノ-4-チアゾリジノン等)、2-イミノ-2-オキサゾリン-4-オン核(即ち、擬ヒダントイン核)、2, 4-イミダゾリジンジオン核(即ち、ヒダントイン核、例えば、2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-イミダゾリジンジオン、1, 3-ジエチル-2, 4-イミダゾリジンジオン等)、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン核(即ち、チオヒダン

トイン核、例えば、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、1, 3-ジエチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン等)、イミダゾリン-5-オン核 (例えば、2-プロピルメルカプト-2-イミダゾリン-5-オン等)、フラン-5-オン核、4-ヒドロキシ-2 (1H)-ピリジノン核 (例えば、N-メチル-4-ヒドロキシ-2 (1H)-ピリジノン、N-メチル-4-ヒドロキシ-2 (1H)-キノリノン、N-ブチル-4-ヒドロキシ-2 (1H)-キノリノン等)、4-ヒドロキシ-2H-ピラン-2-オン核 (例えば、4-ヒドロキシクマリン等)、チオインドキシル核 (例えば、5-メチルチオインドキシル等) 等が挙げられ、これらの酸性核はさらに置換基を有してもよい。

【0033】一般式 (II) 及び (III) において、Xは酸素原子、硫黄原子又は $\text{=NR}^4$ を表し、 $\text{R}^4$ は水素原子又は一価の非金属原子団を表す。 $\text{R}^4$ としては、具体的には、上記 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ で述べたと同様のもを挙げることができる。

【0034】次に、一般式 (II) 及び (III) におけるYについて説明する。Yは上述のT又は窒素原子および、隣接炭素原子と共同して、複素環を形成するのに必要な非金属原子団を表す。この様な複素環としては、5、6、7員の含窒素又は含硫黄複素環が挙げられ、好ましくは5、6員の複素環がよい。

【0035】含窒素複素環の例としては、L. G. Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 5326-5358 (1951). 及び参考文献に記載されるメロシアン色素類における塩基性核を構成するものとして知られるものをいずれも好適に用いることができる。具体例としては、チアゾール類 (例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール、4, 5-ジ(p-メトキシフェニルチアゾール)、4-(2-チエニル)チアゾール、等)、ベンゾチアゾール類 (例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-ブロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ジメチルアミノベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール、等)、ナフトチアゾール類 (例えば、ナフト[1, 2]チアゾール、ナフト[2, 1]チアゾール、5-メトキシナフト[2, 1]チアゾール、5-エトキシナフト[2, 1]チアゾール、8-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、7-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、等)、チアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール類 (例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール、等)、オキサゾール類 (例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類 (ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、4-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール、等)、ナフトオキサゾール類 (例えば、ナフト[1, 2]オキサゾール、ナフト[2, 1]オキサゾール、等)、セレナゾール類 (例えば、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール、等)、ベンゾセレナゾール類 (例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール、等)、ナフトセレナゾール類 (例えば、ナフト[1, 2]セレナゾール、ナフト[2, 1]セレナゾール、等)、チアゾリン類 (例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン、等)、2-キノリン類 (例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、等)、4-キノリン類 (例えば、キノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、等)、1-イソキノリン類 (例えば、イソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリン、等)、3-イソキノリン類 (例えば、イソキノリン等)、ベンズイミダゾール類 (例えば、1, 3-ジエチルベンズイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンズイミダゾール、等)、3, 3-ジアルキルインドレニン類 (例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3, 7-トリメチルインドレニン、等)、2-ピリジン類 (例えば、ピリジン、5-メチルピリジン、等)、4-ピリジン (例えば、ピリジン等) 等を挙げることができ

る、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール、等)、ナフトチアゾール類 (例えば、ナフト[1, 2]チアゾール、ナフト[2, 1]チアゾール、5-メトキシナフト[2, 1]チアゾール、5-エトキシナフト[2, 1]チアゾール、8-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、7-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、等)、チアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール類 (例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール、等)、オキサゾール類 (例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類 (ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、4-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール、等)、ナフトオキサゾール類 (例えば、ナフト[1, 2]オキサゾール、ナフト[2, 1]オキサゾール、等)、セレナゾール類 (例えば、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール、等)、ベンゾセレナゾール類 (例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール、等)、ナフトセレナゾール類 (例えば、ナフト[1, 2]セレナゾール、ナフト[2, 1]セレナゾール、等)、チアゾリン類 (例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン、等)、2-キノリン類 (例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、等)、4-キノリン類 (例えば、キノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、等)、1-イソキノリン類 (例えば、イソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリン、等)、3-イソキノリン類 (例えば、イソキノリン等)、ベンズイミダゾール類 (例えば、1, 3-ジエチルベンズイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンズイミダゾール、等)、3, 3-ジアルキルインドレニン類 (例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3, 7-トリメチルインドレニン、等)、2-ピリジン類 (例えば、ピリジン、5-メチルピリジン、等)、4-ピリジン (例えば、ピリジン等) 等を挙げることができ

る。

【0036】また、含硫黄複素環の例としては、例えば、特開平3-296759記載の色素類におけるジチオール部分構造を挙げることができる。ジチオールの具体例としては、ベンゾジチオール類（例えば、ベンゾジチオール、5-*t*-ブチルベンゾジチオール、5-メチルベンゾジチオール、等）、ナフトジチオール類（例えば、ナフト[1, 2]ジチオール、ナフト[2, 1]ジチオール、等）、ジチオール類（例えば、4, 5-ジメチルジチオール類、4-フェニルジチオール類、4-メトキシカルボニルジチオール類、4, 5-ジメトキシカルボニルベンゾジチオール類、4, 5-ジトリフルオロメチルジチオール、4, 5-ジシアノジチオール、4-メトキシカルボニルメチルジチオール、4-カルボキシメチルジチオール、等）等を挙げることができる。

【0037】以上に述べた一般式(II)及び(III)で表される増感色素の内、上記一般式(IV)、(V)および(VI)で表される構造を有する色素が、硬調で高感度であり、また、本発明の現像液と組み合わせたときに現

像カスの発生を更に抑制するため、好ましい。

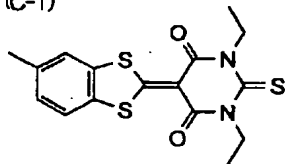
【0038】上記式(IV)～(VI)において、 $R^5 \sim R^{14}$ がそれぞれ表す非金属原子団及び $R^7$ と $R^8$ 又は $R^{11}$ と $R^{12}$ が互いに結合して形成することができる色素の酸性核としては、上記 $R^1$ 及び $R^2$ で述べたと同様のものを挙げることができる。また、一般式(VI)においてBが表す置換基を有していてもよい芳香族環としては、上記 $R^3$ で述べた置換基を有していてもよいアリール基と同様のものを挙げることができる。また、Bが表す置換基を有していてもよいヘテロ環としては、上記 $R^3$ で挙げたヘテロアリールと同様のものを挙げることができる。

【0039】以下に、本発明の増感色素の例を、より具体的な記述として、化学構造式(C-1)～(C-67)、(D-1)～(D-37)および(E-1)～(E-39)で示すが、本発明の増感色素は上述の構造要件を満たすものをいずれも好適に使用でき、本発明は、以下の化学構造式によって制限を受けるものではない。

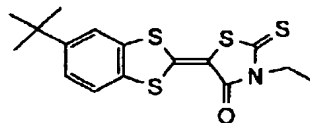
【0040】

【化5】

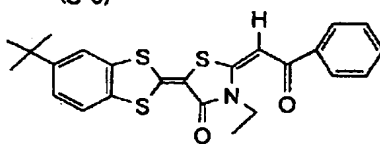
(C-1)



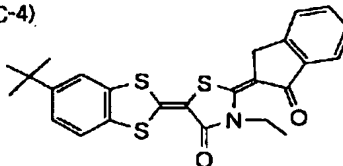
(C-2)



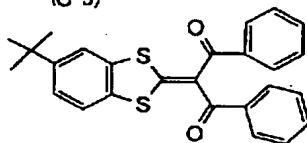
(C-3)



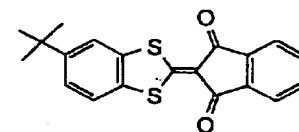
(C-4)



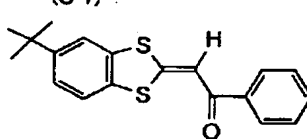
(C-5)



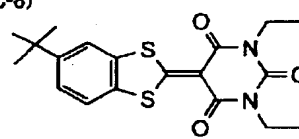
(C-6)



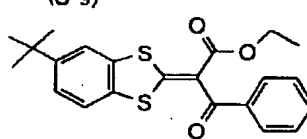
(C-7)



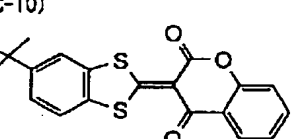
(C-8)



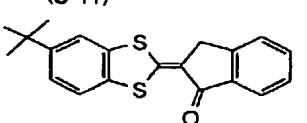
(C-9)



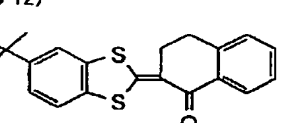
(C-10)



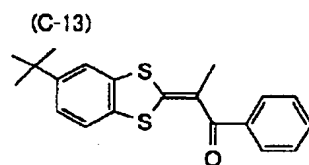
(C-11)



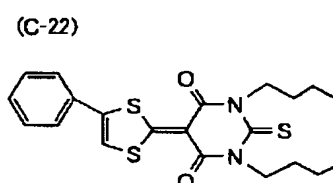
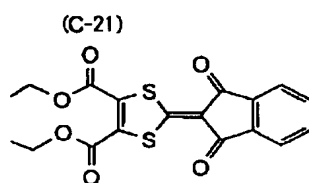
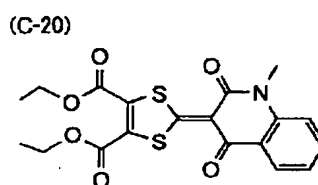
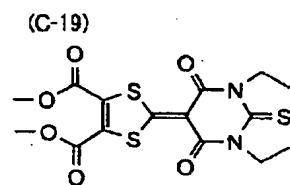
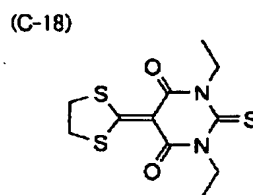
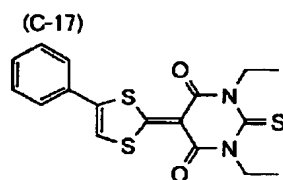
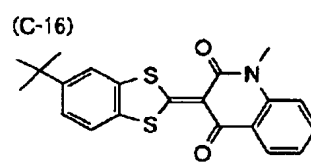
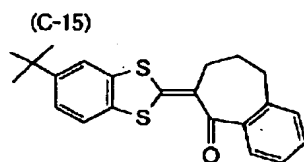
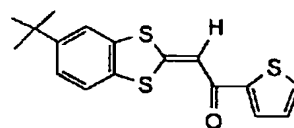
(C-12)



【0041】

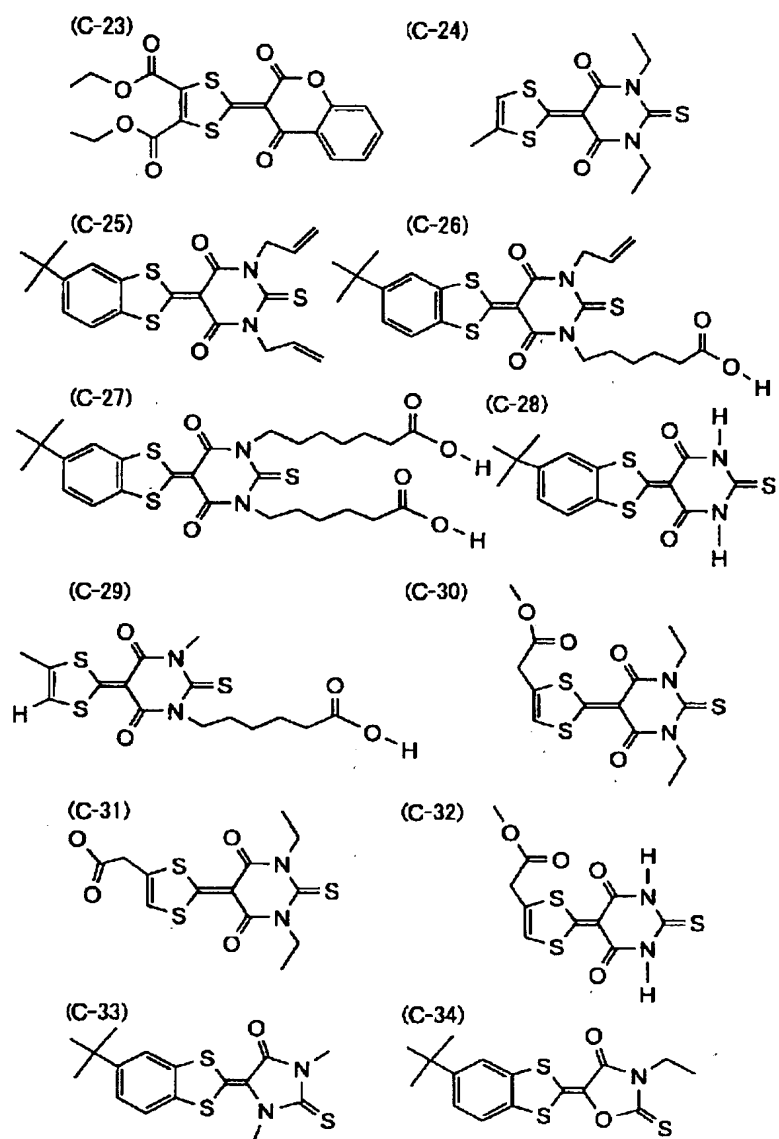


【化6】  
(C-14)



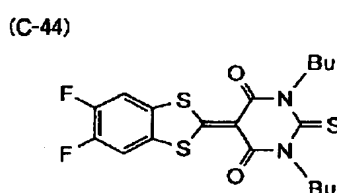
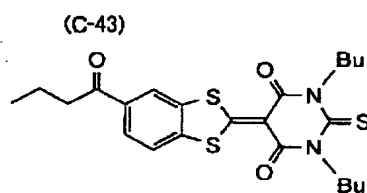
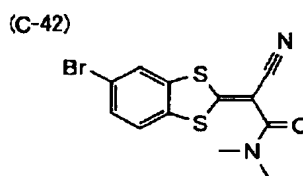
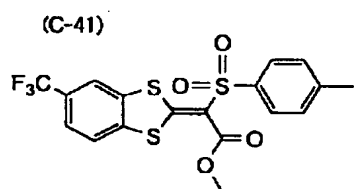
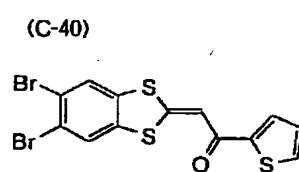
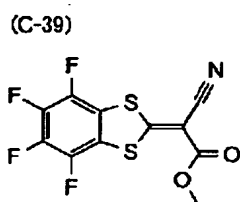
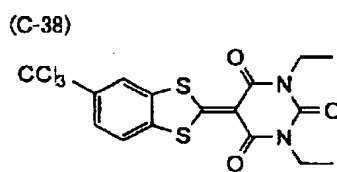
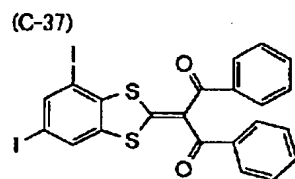
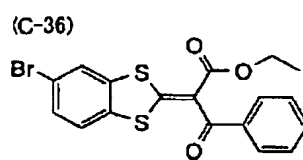
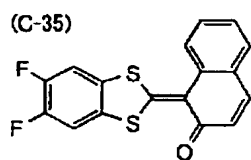
【0042】

30 【化7】



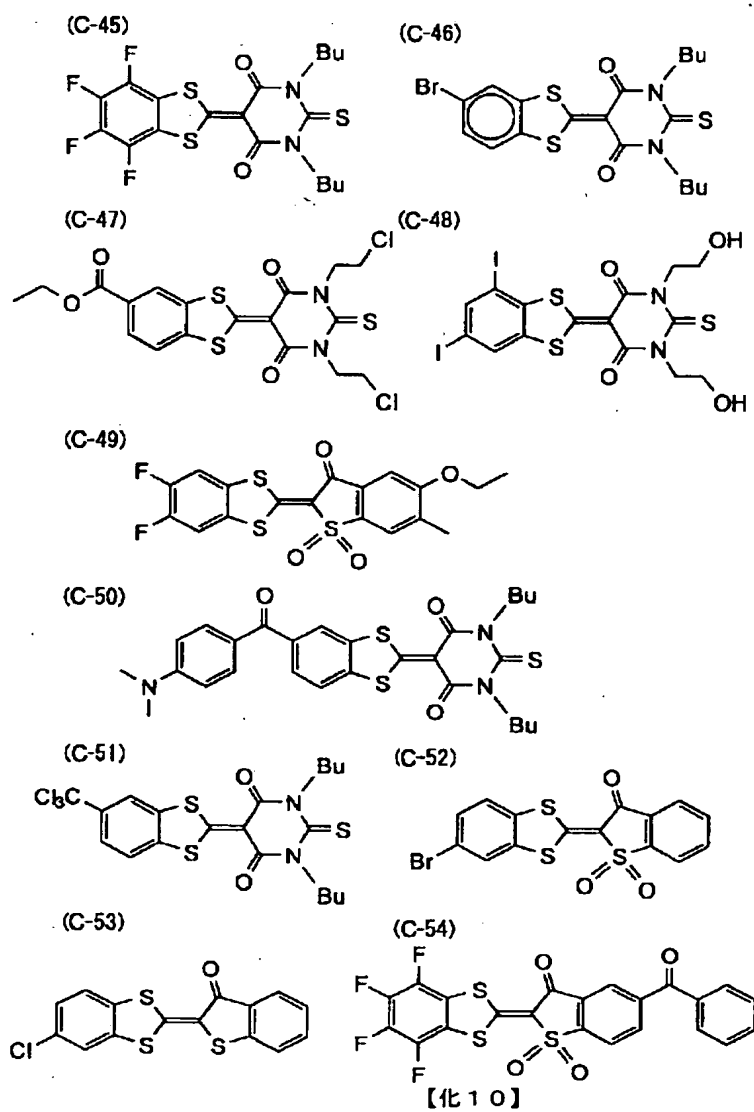
【0043】

【化8】

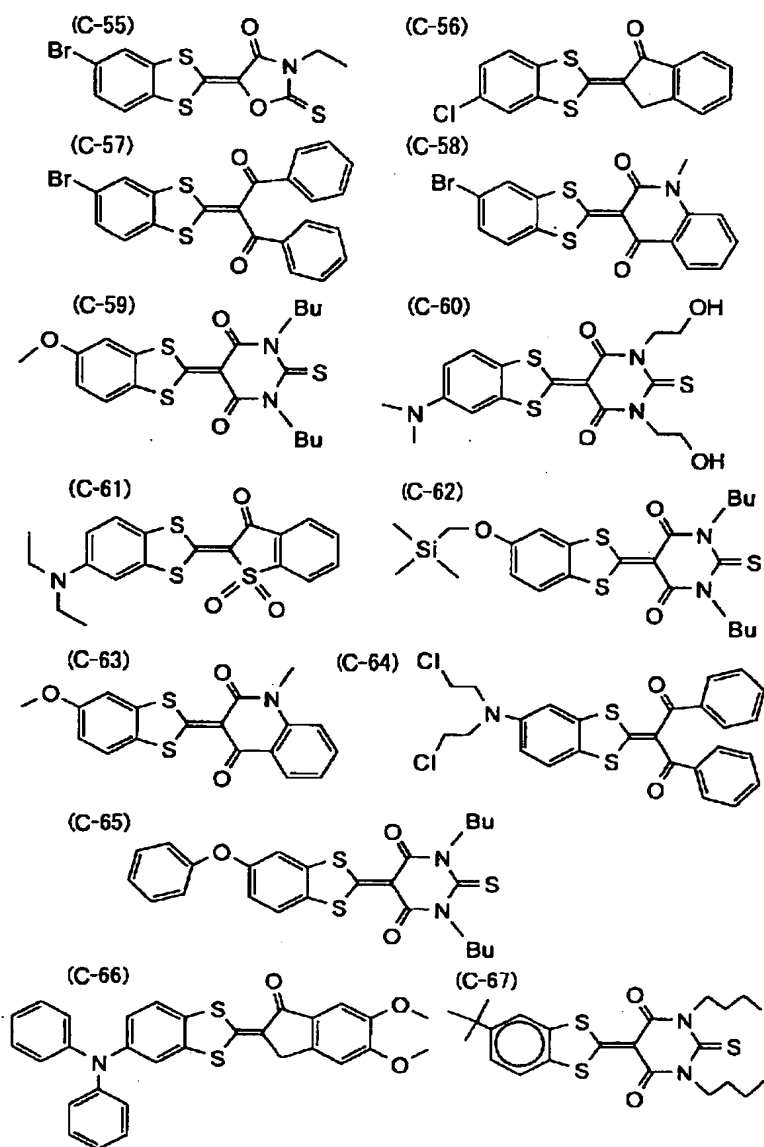


【0044】

【化9】



【0045】

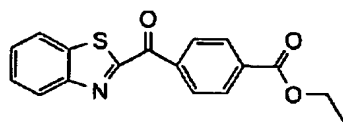


【0046】

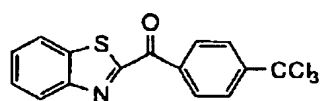
【化11】



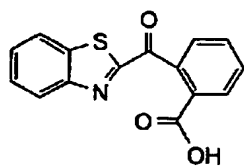
(D-1)



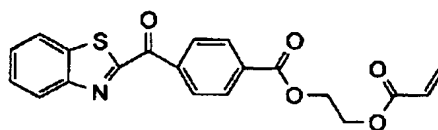
(D-2)



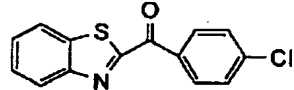
(D-3)



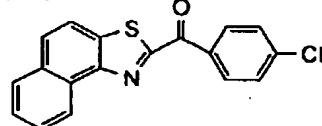
(D-4)



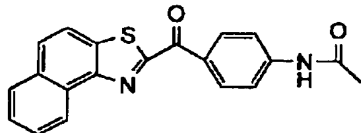
(D-5)



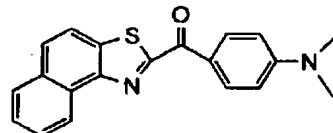
(D-6)



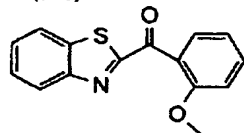
(D-7)



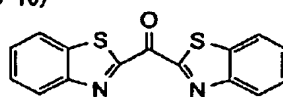
(D-8)



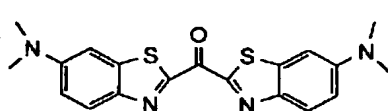
(D-9)



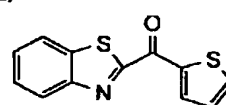
(D-10)



(D-11)



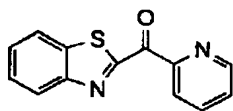
(D-12)



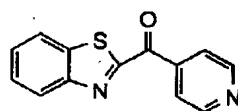
【0047】

【化12】

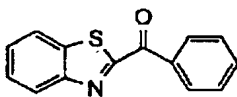
(D-13)



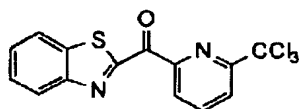
(D-14)



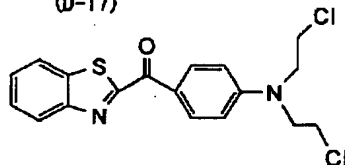
(D-15)



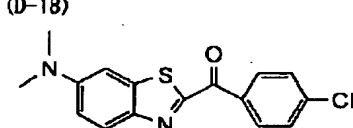
(D-16)



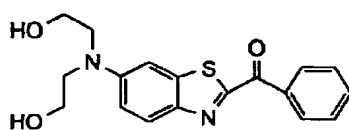
(D-17)



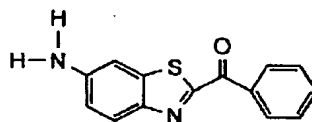
(D-18)



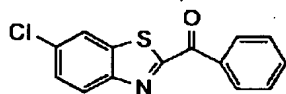
(D-19)



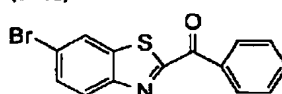
(D-20)



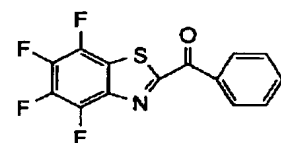
(D-21)



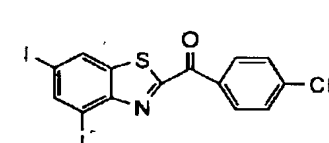
(D-22)



(D-23)

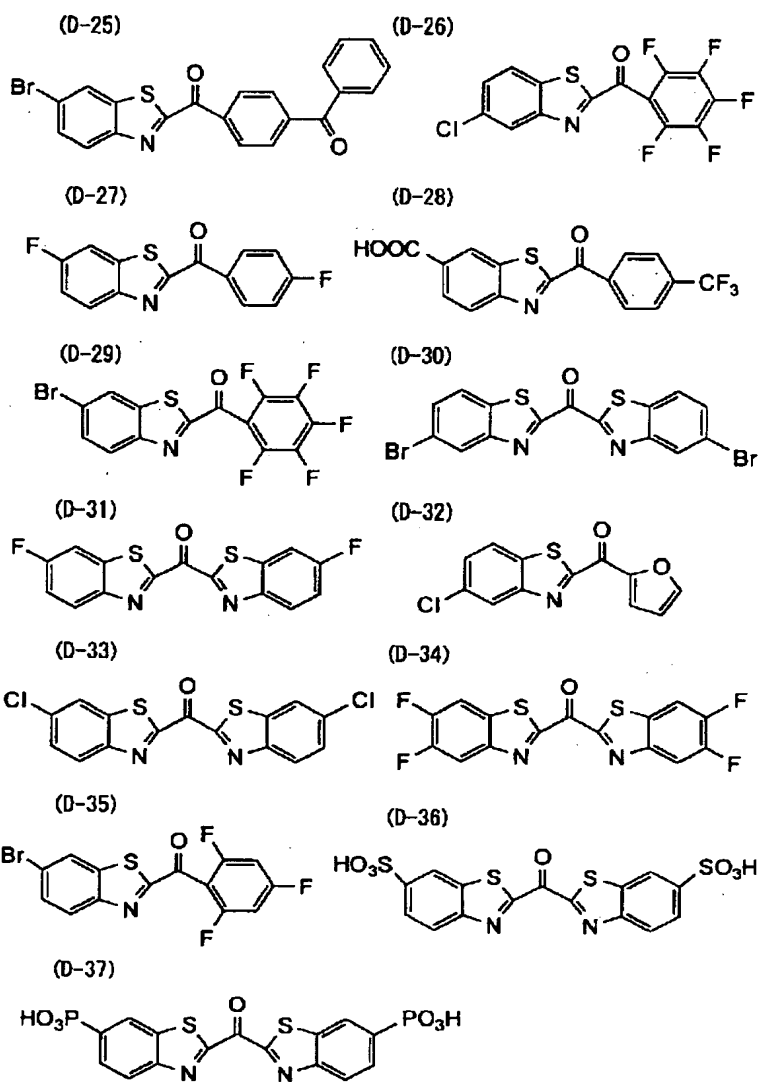


(D-24)



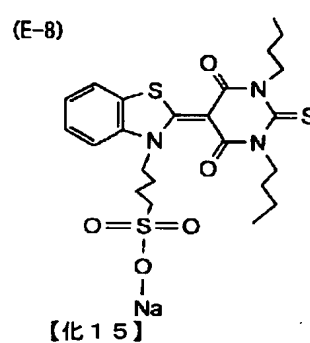
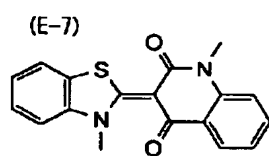
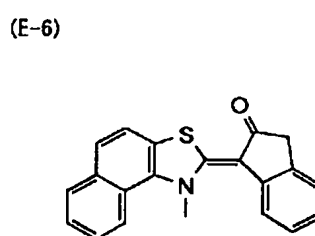
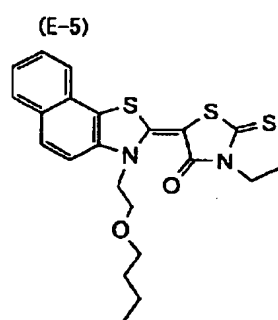
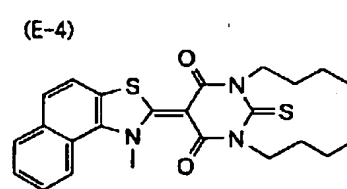
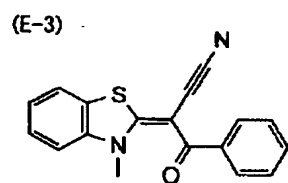
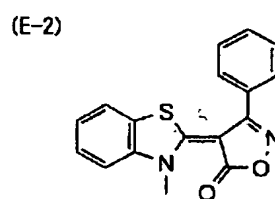
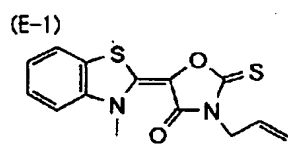
【化 13】

【0048】



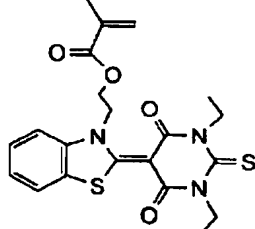
【0049】

【化14】

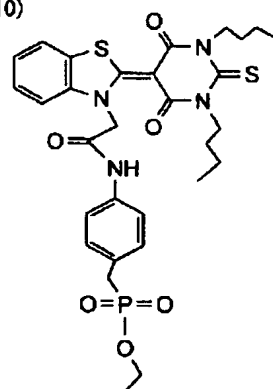


【0050】

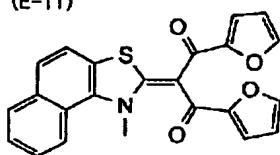
(E-9)



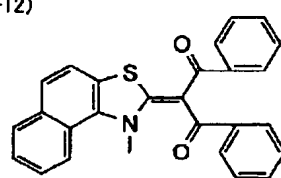
(E-10)



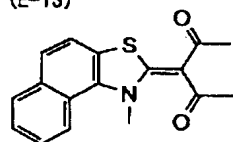
(E-11)



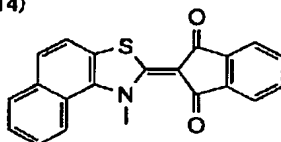
(E-12)



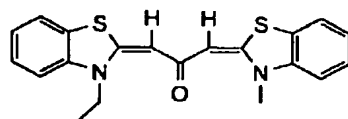
(E-13)



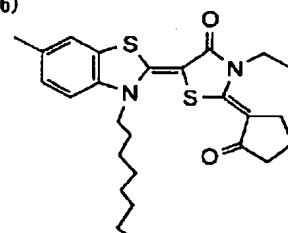
(E-14)



(E-15)

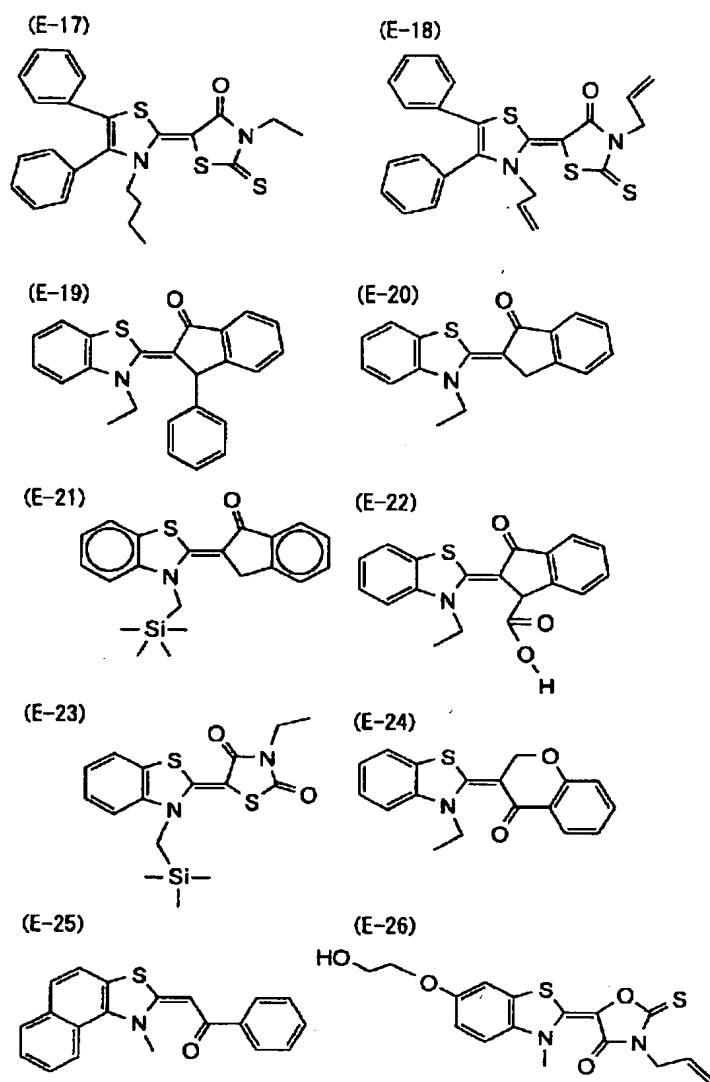


(E-16)



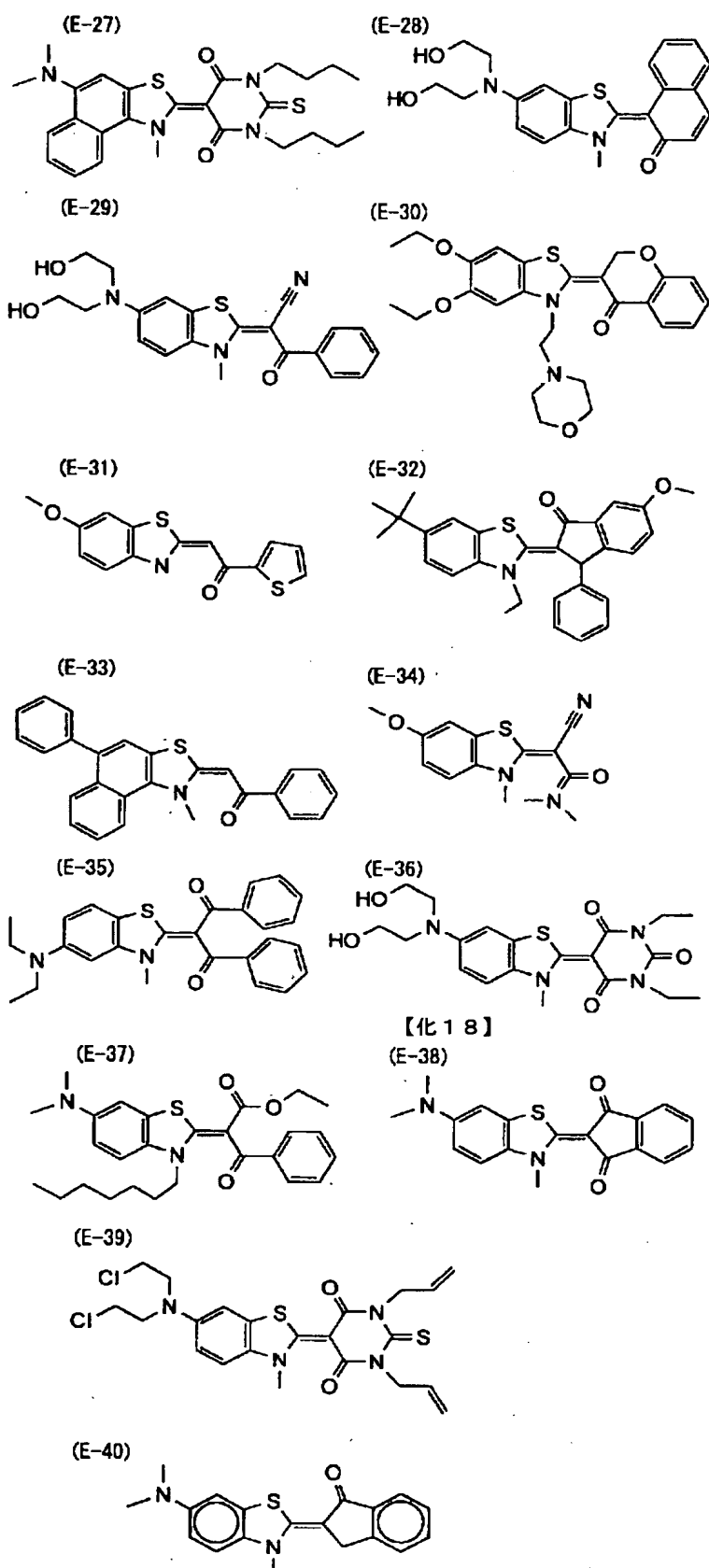
【0051】

【化16】



【0052】

【化17】



【0053】

【0054】本発明の式(II)から式(VI)で示される 50 増感色素は公知の合成法およびその関連合成法を用いて

容易に合成できる。より具体的な合成法を以下に示す。例えば、一般式(II)で表される増感色素は、特開平2-244050号や特公平6-97339号を参照して合成することができる。一般式(III)及び(VI)で示される色素は特公平2-30321号を参照して合成できる。また、一般式(IV)及び(V)で表される増感色素は、F. M. ハイマーら著、「ザ・シアニン・ダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ」(F. M. Hamer et al., "The Cyanine Dyes and Related Compounds")第511~611頁(1964年)に記載された方法、KAI ARNE JENSEN およびLARS HENRIKSENらがACTA CHEMICA SCANDINAVICA 22巻1107~1128頁(1968年)に記載した方法、特登第2552550などを参照して合成することができる。

【0055】本発明の増感色素に関しては、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素と、付加重合性化合物(例えば、アクリロイル基やメタクリロイル基)とを、共有結合、イオン結合、水素結合等の方法により結合させる事で、露光膜の高強度化や、露光後の膜からの色素の不要な析出抑制を行う事ができる。また、増感色素と後述のチタノセン化合物やその他のラジカル発生パートナー(例えば、ハロゲン化アルキル、オニウム、過酸化物、ビイミダゾール、オニウム、ビイミダゾール等の還元分解性部位や、ボレート、アミン、トリメチルシリルメチル、カルボキシメチル、カルボニル、イミン等の酸化解裂性部位)との結合により、特に開始系の温度の低い状態での感光性を著しく高める事ができる。さらに、本感光層の好ましい使用様態である、(アルカリ)水系現像液への処理適性を高める目的に対しては、親水性部位(カルボキシル基並びにそのエステル、スルホン酸基並びにそのエステル、エチレンオキサイド基等の酸基もしくは極性基)の導入が有効である。特にエステル型の親水性基は、感光層中では比較的疎水的構造を有するため相溶性に優れ、かつ、現像液中では、加水分解により酸基を生成し、親水性が増大するという特徴を有する。

【0056】その他、例えば、感光層中での相溶性向上、結晶析出抑制のために適宜置換基を導入する事ができる。例えば、ある種の感光系では、アリール基やアリル基等の不飽和結合が相溶性向上に非常に有効である場合があり、また、分岐アルキル構造導入等の方法により、色素 $\pi$ 平面間の立体障害を導入する事で、結晶析出が著しく抑制できる。また、ホスホン酸基やエポキシ基、トリアルコキシシリル基等の導入により、金属や金属酸化物等の無機物への密着性を向上させる事ができる。そのほか、目的に応じ、増感色素のポリマー化等の方法も利用できる。

【0057】これらの増感色素の使用法に関しても、先述の付加重合性化合物同様、感材の性能設計により任意に設定できる。例えば、増感色素を2種以上併用するこ

とで、感光層への相溶性を高める事ができる。増感色素の選択は、感光性の他、使用する光源の発光波長でのモル吸光係数が重要な因子である。モル吸光係数の大きな色素を使用する事により、色素の添加量は比較的少なくできるので、経済的であり、かつ感光層の膜物性の点からも有利である。感光層の感光性、解像度や、露光膜の物性は光源波長での吸光度に大きな影響を受けるので、これらを考慮して増感色素の添加量を適宜選択する。例えば、吸光度が0.1以下の低い領域では感度が低下する。また、ハレーションの影響により低解像度となる。但し、例えば5 $\mu$ m以上の厚い膜を硬化せしめる目的に対しては、この様な低い吸光度の方がかえって硬化度をあげられる場合もある。また、吸光度が3以上の様な高い領域では、感光層表面で大部分の光が吸収され、より内部での硬化が阻害され、例えば印刷版として使用した場合には膜強度、基板密着性の不十分なものとなる。比較的薄い膜厚で使用する平版印刷版としての使用に際しては、増感色素の添加量は、感光層の吸光度が0.1から1.5の範囲、好ましくは0.25から1の範囲となるように設定するのが好ましい。平版印刷版として利用する場合には、これは、通常、感光層成分100重量部に対し、0.05~30重量部、好ましくは0.1~20重量部、さらに好ましくは0.2~10重量部の範囲である。

【0058】本発明に使用される感光性平版印刷版の感光層に含有される光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光開始剤、あるいは2種以上の光開始剤の併用系(光開始系)を適宜選択して使用することができる。

【0059】例えば、染料とアミンの複合開始系(特公昭44-20189号)、ヘキサアリアルビイミダゾール類(特公昭47-2528号、特開昭54-155292号、特開昭59-140203号、特開平10-36354号等)、環状スス- $\alpha$ -ジカルボニル化合物(特開昭48-84183号等)、トリアジン化合物(特開昭54-151024号等)、有機化酸化物(特開昭59-1504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号、特開昭62-174203号、特公昭62-1641号、米国特許第4766055号等)、活性ハロゲン(特開昭63-258903号、特開平2-63054号等)、ボレート化合物(特開昭62-143044号、特開平1-229003号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号等)およびチタノセン化合物(特開昭63-221110号、特開平4-221958号、特開平4-219756号、特開平6-295061号、特開平8-334897号等)等を挙げることが出来る。

【0060】さらに、本発明で用いる光重合開始剤に必要に応じてアミン化合物、チオール化合物などの助剤を加えても良く、これらの水素供与性化合物を加えることによってさらに光重合開始能力を高めることができる。これらの光重合開始剤の使用量は、エチレン性不飽和化合物100重量部に対し、0.05~100重量部、好



ましくは0. 1～70重量部、更に好ましくは0. 2～50重量部の範囲で用いることができる。

【0061】b) 付加重合可能なエチレン製不飽和二重結合を有する化合物

付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

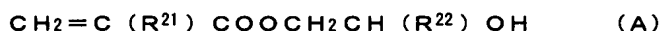
【0062】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0063】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ソルビトールペンタメタアクリレート、ソルビトールヘキサメタアクリレート、フェニルジメチルメタン、ビス（p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル）ジメチルメタン等がある。

【0064】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物も挙げることができる。

【0065】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシレンビスアクリルアミド、キシレンビスメタクリルアミド等がある。その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記的一般式（A）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0066】



【0067】（ただし、 $\text{R}^{21}$  および  $\text{R}^{22}$  はH又は $\text{CH}_3$ を示す。）

【0068】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-

43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。さらに日本接着協会誌vol.

20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して5～70重量%（以下%と略称する。）、好ましくは10～50%である。

【0069】c) アルカリ水溶液に可溶又は膨潤性の高分子重合体

本発明に使用される感光性平版印刷版の感光層に含有されるアルカリ水に可溶性又は膨潤性を有する高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、アルカリ水現像剤の用途に応じて選択使用される。有機高分子重合体は、例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。この様な有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。

【0070】また同様に、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この外に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。特にこれらの中で〔ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル（メタ）アクリレート（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体为好適である。この他に水溶性有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ポリアミドや2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。また特公平7-120040号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特開平1-352691号に記載のポリウレタン樹脂も本発明の用途には有用である。

【0071】これら高分子重合体は側鎖にラジカル反応性基を導入することにより硬化皮膜の強度を向上させることができる。付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が、又光照射によりラジカルになり得る官能基としては、メルカプト基、チオール基、ハロゲン原子、トリアジン構造、オニウム塩構造等が、又極性基としてカルボキシル基、イミド基等が挙げられる。上記付加重合反応し得る官能基としては、アクリル基、メタクリル基、アリル基、スチ

リル基などエチレン性不飽和結合基が特に好ましいが、又アミノ基、ヒドロキシ基、ホスホン酸基、磷酸基、カルバモイル基、イソシアネート基、ウレイド基、ウレイン基、スルホン酸基、アンモニオ基から選ばれる官能基も有用である。組成物の現像性を維持するため、本発明の高分子重合体は適当な分子量、酸価を有することが好ましい。前述の現像液で現像させるため、重量平均分子量が5000から30万で、酸価0.2～5.0 meq/gの高分子重合体を使用することが好ましい。

【0072】これらの有機高分子重合体は全組成中に任意な量を混和させることができる。しかし90重量%を超える場合には、形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは10～90%、より好ましくは30～80%である。また光重合可能なエチレン性不飽和化合物と有機高分子重合体は、重量比で1/9～9/1の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は2/8～8/2であり、更に好ましくは3/7～7/3である。

【0073】また本発明においては、以上の基本成分の他に、感光層用の感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01%～約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5%～約10%が好ましい。

【0074】更に感光層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料（C. I. Pigment Blue 15:3、15:4、15:6など）、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。染料および顔料の添加量は全感光層固形分の約0.5%～約20%が好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全感光層固形分の10%以下が好ましい。

【0075】上記感光層を後述の支持体上に塗布する際には、感光層用組成物を種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、1~50重量%が適当である。

【0076】前記光重合性感光層用組成物には、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することができる。その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m<sup>2</sup>~約10g/m<sup>2</sup>の範囲が適当である。より好ましくは0.3~5g/m<sup>2</sup>である。更に好ましくは0.5~3g/m<sup>2</sup>である。

【0077】〔感光層酸価〕なお、本発明でいう感光層酸価とは、感光性平版印刷版の支持体上に塗設されている感光性組成物（感光層の上に塗設されるオーバーコート層、例えば、酸素遮断層は含まない）の層、1gあたりに含有されるpKa9以下の酸の等量である。実験的には感光層を水酸化ナトリウム水溶液により直接、滴定して求めることができるが、感光性組成物中のpKa9以下の酸基を有する化合物の含有量から計算により求めることもできる。具体的に感光層酸価を変える方法としては、感光層成分である架橋剤モノマー/酸基を有するバインダーポリマー（線状高分子）の含有比の変更および酸基の少ない低酸価バインダーポリマーの使用などが考えられる。低酸価バインダーポリマーとしては、酸価1.5meq/g以下が好ましい。より好ましくは1.2meq/g以下である。本発明の感光層の感光層酸価は1.0meq/gであることが好ましい。酸価0.20~0.60meq/gの感光層を有する平版印刷版に適用する方が効果的である。さらに画像形成性の点でよ

り好ましくは0.30~0.50meq/gの感光層を有するものである。

【0078】（支持体）本発明で用いられる感光性平版印刷版の支持体としては、寸的に安定な板状物であれば、特に限定されないが、アルミニウム支持体が好適である。アルミニウム支持体は、寸的に安定なアルミニウムを主成分とするアルミニウムおよびアルミニウム含有（例えばケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムとの合金）合金、またはアルミニウムまたはアルミニウム合金がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムまたは紙の中から選ばれる。さらに特公昭48-18327号に記載の様なポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートでもかまわない。このアルミニウム支持体には、適宜後述の基板表面処理が施される。

【0079】（砂目立て処理）砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッチング、電解グレイニングなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイニング法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイニング法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイニング法のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。

【0080】その中でも本発明に有用に使用される表面粗さを作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法であり、適する電流密度は100C/dm<sup>2</sup>~400C/dm<sup>2</sup>の範囲である。さらに具体的には、0.1~50%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度20~100℃、時間1秒~30分、電流密度100C/dm<sup>2</sup>~400C/dm<sup>2</sup>の条件で電解を行うことが好ましい。このように砂目立て処理したアルミニウム支持体は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされる。酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間がかかり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッチング剤として用いることにより改善できる。本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を用い、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1~50%、20~100℃であり、Alの溶解量が5~20g/m<sup>3</sup>となるような条件が好ましい。

【0081】エッチングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理

10

20

30

40

50

後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような50~90℃の温度の15~65重量%の硫酸と接触させる方法及び特開昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。なお、本発明で有効に用いられるAl支持体の表面粗さは(Ra)は0.3~0.7μmである。

【0082】(陽極酸化処理) 以上のようにして処理されたアルミニウム支持体は、さらに陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理はこの分野で従来より行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはこれらの二種以上を組み合わせる水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すとアルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって種々変化するもので一概に決定され得ないが、一般的には電解液の温度が1~80%、液温5~70℃、電流密度0.5~60アンペア/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10~100秒の範囲が適当である。

【0083】これらの陽極酸化処理のうちでも特に英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第3,511,661号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。本発明においては、陽極酸化皮膜は1~10g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、1g/m<sup>2</sup>以下であると版に傷が入りやすく、10g/m<sup>2</sup>以上は製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利である。好ましくは、1.5~7g/m<sup>2</sup>である。更に好ましくは、2~5g/g<sup>2</sup>である。更に、本発明においては、砂目立て処理及び陽極酸化後、アルミニウム支持体に封孔処理を施してもかまわない。かかる封孔処理は、熱水及び無機塩または有機塩を含む熱水溶液への基板の浸漬ならびに水蒸気浴などによって行われる。またこのアルミニウム支持体にはアルカリ金属珪酸塩によるシリケート処理以外の処理、たとえば弗化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理などの表面処理がなされてもかまわない。

【0084】また、本発明の感光性平版印刷版の支持体には、前記アルミニウム支持体の他に、寸度的に安定な以下の板状物も好適に用いられる。例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記の如き金属がラミネート若

しくは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0085】また、これらの支持体に対しては、その支持体に応じた表面親水化処理を行うことも好ましい。表面親水化処理には、エッチングや酸化、還元、ゾルゲルコーティングなどの化学反応による処理や、支持体表面に吸着するような特定の化合物をコーティングすること等が挙げられる。例えば、陽極酸化アルミニウム支持体の場合には、特に燐系の酸原子団を有する有機化合物(燐酸、ホスホン酸、ホスフィン酸)が好適に使用される。上記の支持体上に、前述の感光層を形成することで、本発明の感光性平版印刷版が製造されるが、感光層を塗設する前に必要に応じて有機または無機の下塗り層が設けられてもかまわない。

【0086】(酸素遮断性保護層) 本発明の感光性平版印刷版は、その光重合性感光層の上に水溶性ビニル重合体を主成分とする酸素遮断性保護層を有していてもよい。酸素遮断性保護層に含まれる水溶性ビニル重合体としては、ポリビニルアルコール、およびその部分エステル、エーテル、およびアセタール、またはそれらに必要な水溶性を有せしめるような実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有するその共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、71~100%加水分解され、重合度が300~2400の範囲のものが挙げられる。具体的には、株式会社クラレ製PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。上記の共重合体としては、88~100%加水分解されたポリビニルアセテートクロロアセテートまたはプロピオネート、ポリビニルホルマールおよびポリビニルアセタールおよびそれらの共重合体が挙げられる。その他有用な重合体としては、ポリビニルピロリドン、ゼラチンおよびアラビアゴム等が挙げられ、これらは単独または、併用して用いても良い。

【0087】この酸素遮断性保護層を塗布する際用いる溶媒としては、純水が好ましいが、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を純水と混合しても良い。そして塗布溶液中の固形分の温度は1~20重量%が適当である。この酸素遮断性保護層にはさらに塗布性を向上させるための界面活性剤、皮膜の物性を改良するための水溶性の可塑剤等の公知の添加剤を加えても良い。水溶性の可塑剤としては、たとえばプロピオンアミド、シクロヘキサ

10

20

30

40

50

ンジオール、グリセリン、ソルビトール等がある。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーなどを添加しても良い。その被覆量は、乾燥後の重量で約 $0.1\text{ g/m}^2$ ～約 $15\text{ g/m}^2$ の範囲が適当である。より好ましくは $1.0\text{ g/m}^2$ ～約 $5.0\text{ g/m}^2$ である。

【0088】[製版プロセス] 次いで、本発明の製版プロセスについて説明する。本発明の感光性平版印刷版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱しても良い。このような加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行うことも有効である。通常現像前の加熱は $150^\circ\text{C}$ 以下の穏和な条件で行うことが好ましい。温度が高すぎると、非画像部までがかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は $200\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0089】本発明の感光性平版印刷版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いることができる。光源としてはレーザーが好ましく。例えば、 $350\sim 450\text{ nm}$ の波長の入手可能なレーザー光源としては以下のものを利用することができる。ガスレーザーとして、Arイオンレーザー( $364\text{ nm}$ 、 $351\text{ nm}$ 、 $10\text{ mW}\sim 1\text{ W}$ )、Krイオンレーザー( $356\text{ nm}$ 、 $351\text{ nm}$ 、 $10\text{ mW}\sim 1\text{ W}$ )、He-Cdレーザー( $441\text{ nm}$ 、 $325\text{ nm}$ 、 $1\text{ mW}\sim 100\text{ mW}$ )、固体レーザーとして、Nd:YAG(YVO4)とSHG結晶×2回の組み合わせ( $355\text{ nm}$ 、 $5\text{ mW}\sim 1\text{ W}$ )、Cr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ( $430\text{ nm}$ 、 $10\text{ mW}$ )、半導体レーザー系として、KNbO<sub>3</sub>、リング共振器( $430\text{ nm}$ 、 $30\text{ mW}$ )、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ( $380\text{ nm}\sim 450\text{ nm}$ 、 $5\text{ mW}\sim 100\text{ mW}$ )、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ( $300\text{ nm}\sim 350\text{ nm}$ 、 $5\text{ mW}\sim 100\text{ mW}$ )、AlGaInN( $350\text{ nm}\sim 450\text{ nm}$ 、 $5\text{ mW}\sim 30\text{ mW}$ )、その他、パルスレーザーとしてN<sub>2</sub>レーザー( $337\text{ nm}$ 、パルス $0.1\sim 10\text{ mJ}$ )、XeF( $351\text{ nm}$ 、パルス $10\sim 250\text{ mJ}$ )

【0090】特にこの中でAlGaInN半導体レーザー(市販InGaAs系半導体レーザー $400\sim 410\text{ nm}$ 、 $5\sim 30\text{ mW}$ )が波長特性、コストの面で好適である。

【0091】その他、 $450\text{ nm}\sim 700\text{ nm}$ の入手可能な光源としてはAr+レーザー( $488\text{ nm}$ )、YAG-SHGレーザー( $532\text{ nm}$ )、He-Neレーザー( $633\text{ nm}$ )、He-Cdレーザー、赤色半導体レーザー( $650\sim 690\text{ nm}$ )、及び $700\text{ nm}\sim 1200\text{ nm}$ の入手可能な光源としては半導体レーザー( $800$

$\sim 850\text{ nm}$ )、Nd-YAGレーザー( $1064\text{ nm}$ )が好適に利用できる。

【0092】その他、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、紫外のレーザーランプ(ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーなど)、放射線としては電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線なども利用できるが、安価な点で上述の $350\text{ nm}$ 以上のレーザー光源が好ましく、中でも、 $500\text{ nm}$ 以下に感光域を有する感光性平版印刷版との組み合わせで黄色灯安全性を付与可能な $400\sim 410\text{ nm}$ のInGaAs系半導体レーザーが特に好ましい。

【0093】また、露光機構は内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等のいずれでもよい。また本発明の感光性平版印刷版の感光層成分は高い水溶性のものを使用することで、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもできるが、このような構成の感光性平版印刷版は印刷機上に装填後、機上で露光・現像といった方式を行うこともできる。

【0094】また現像処理された感光性平版印刷版は、特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水流水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の感光性平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせる用いることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0095】上述の感光性平版印刷版を以下に示す現像液を用いて現像し、画像形成することにより、本発明における効果が奏される。

【0096】(現像液) 現像液成分について詳細に説明する。本発明の現像液は、下記一般式(I)で表される非イオン性化合物を含有する。

【0097】A-W (I)

【0098】式(I)中、AはA-Hのlog Pが1.5以上の疎水性有機基を表し、WはW-Hのlog Pが1.0未満の非イオン性の親水性有機基を表す。

【0099】log Pとは、C. Hansch, A. Leo, "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", J. Wiley & Sons, 1979. 記載の疎水性パラメータとして一般的に使用されるものであり、目的とする分子(A-H及びW-H)のオクタノール/水2層系に対して、各層に分配される割合から算出した平衡分配比Pの対数として定義される。ここでは、一般式

(I)中のA、Wの各基を特定する指標として使用しており、A、W各有機基に便宜的に水素原子結合させた、A-H、W-H構造に対して、A. K. Ghose, et. al. J. Comput. Chem. 9, 80(1988). 記載の方法に基づき、既知

【0100】具体的には、構造としては、有機基A、Wは互いに異なり、上述のlogPを満足する、一価の有機残基を表す。より好ましくは、互いに同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良く、かつ、不飽和結合を含んでいても良い炭化水素基、ヘテロ環基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、カルボキシラート基、スルホ基、スルホナト基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、ホスホノ基、置換ホスホノ基、ホスホナト基、置換ホスホナト基、シアノ基、ニトロ基を表す。

【0101】上記置換基を有していてもよく、かつ、不飽和結合を含んでいても良い炭化水素基としては、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基及び置換アルキニル基が挙げられる。

【0102】アルキル基としては炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、または環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

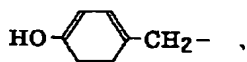
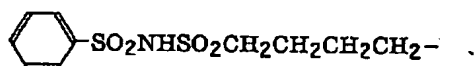
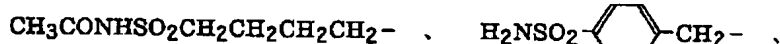
【0103】置換アルキル基は置換基とアルキレン基との結合により構成され、置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N、N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N、N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N、N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリ

ールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基及びその共役塩基(以下、カルボキシラートと称す)、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N、N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)及びその共役塩基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N、N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N、N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N、N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N、N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモイル基及びその共役塩基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基(-SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>(alkyl))及びその共役塩基、N-アリールスルホニルスルファモイル基(-SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>(aryl))及びその共役塩基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基(-CONHSO<sub>2</sub>(alkyl))及びその共役塩基、N-アリールスルホニルカルバモイル基(-CONHSO<sub>2</sub>(aryl))及びその共役塩基、アルコキシシリル基(-Si(Oalkyl)<sub>3</sub>)、アリーロキシシリル基(-Si(Oaryl)<sub>3</sub>)、ヒドロキシシリル基(-Si(OH)<sub>3</sub>)及びその共役塩基、ホスホノ基(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)及びその共役塩基(以下、ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアリールホスホノ基(-PO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリールホスホノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキ

ルホスホノ基 ( $-PO_3H(alkyl)$ ) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナト基と称す)、モノアリールホスホノ基 ( $-PO_3H(aryl)$ ) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナト基と称す)、ホスホノオキシ基 ( $-OPO_3H_2$ ) 及びその共役塩基基 (以後、ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基 ( $-OPO_3(alkyl)_2$ )、ジアリールホスホノオキシ基 ( $-OPO_3(aryl)_2$ )、アルキルアリールホスホノオキシ基 ( $-OPO_3(alkyl)(aryl)$ )、モノアルキルホスホノオキシ基 ( $-OPO_3H(alkyl)$ ) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナトオキシ基と称す)、モノアリールホスホノオキシ基 ( $-OPO_3H(aryl)$ ) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0104】これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホフェニル基、ホスホナトフェニル基などを挙げることができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等が挙げられる。

【0105】上述のアシル基 ( $R^{31}CO-$ ) としては、



【0107】ホスホノブチル基、ホスホナトヘキシル

$R^{31}$  が水素原子及び上記のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を挙げることができる。一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、ブロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルブチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルフェニルメチル基、トリクロロメチルカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N、N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N、N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスホフェニル)スルファモイルオクチル基、

【0106】

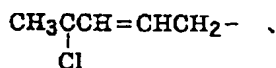
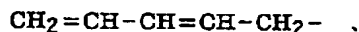
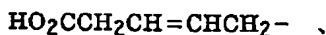
【化19】

基、ジエチルホスホノブチル基、ジフェニルホスホノブ

ロピル基、メチルホスホノブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホノヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホノオキシプロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、等を挙げることができる。

【0108】アリール基としては1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基等を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0109】置換アリール基は、置換基がアリール基に結合したものであり、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。これらの、置換アリール基の好ましい具体例としては、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオ



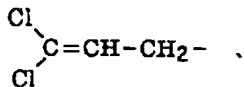
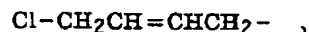
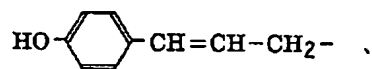
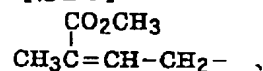
【0112】等を挙げることができる。アルキニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルキニル基は、置換基がアルキニル基の水素原子と置き換わり、結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルキニル基は上述のアルキニル基を用いることができる。

キシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-(ホスホフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスホフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホフェニル基、ジフェニルホスホフェニル基、メチルホスホフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

【0110】アルケニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルケニル基は、置換基がアルケニル基の水素原子と置き換わり結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルケニル基は上述のアルケニル基を用いることができる。好ましい置換アルケニル基の例としては

【0111】

【化20】

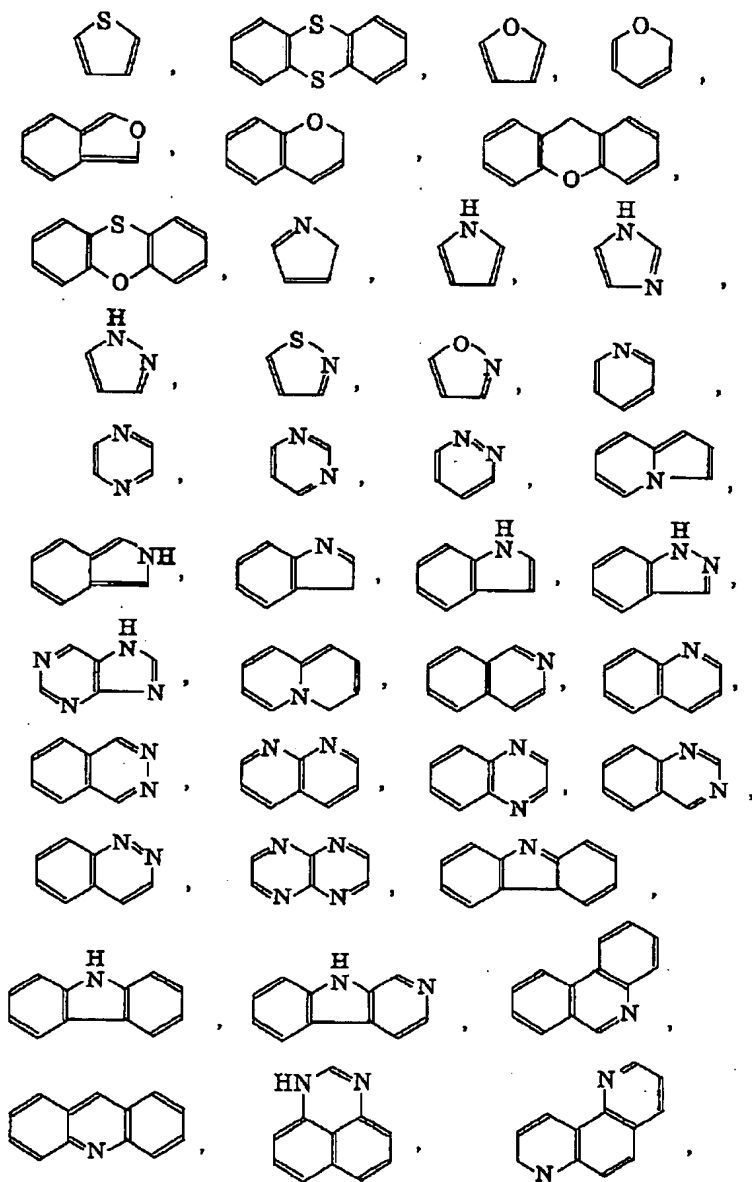


【0113】ヘテロ環基とは、ヘテロ環上の水素を1つ除した一価の基及びこの一価の基からさらに水素を1つ除し、上述の置換アルキル基における置換基が結合してできた一価の基（置換ヘテロ環基）である。好ましいヘテロ環の例としては、

【0114】

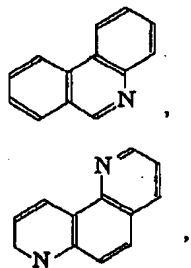


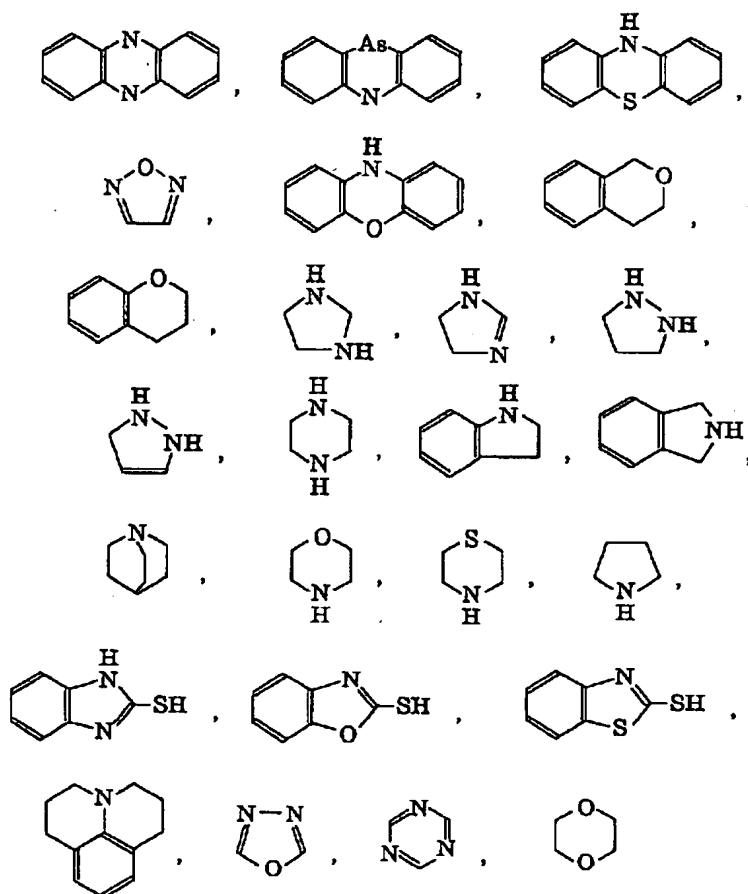
【化 2 1】



【0115】

【化 2 2】





【0116】等を挙げることができる。

【0117】置換オキシ基 ( $R^{32}O-$ ) としては、 $R^{32}$  が水素を除く一価の非金属原子団であるものを用いることができる。好ましい置換オキシ基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、 $N$ -アルキルカルバモイルオキシ基、 $N$ -アリールカルバモイルオキシ基、 $N$ 、 $N$ -ジアリルカルバモイルオキシ基、 $N$ 、 $N$ -ジアリールカルバモイルオキシ基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基等を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、ならびにアリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基ならびに、アリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。また、アシルオキシ基におけるアシル基 ( $R^6CO-$ ) としては、 $R^6$  が、前述のアルキル基、置換アルキル基、アリール基ならびに置換アリール基のものを挙げることができる。これらの置換基の中では、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基等がより好ましい。好ましい置換オキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネ

チルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モルホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメンルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブromoフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ等が挙げられる。

【0118】置換チオ基 ( $R^{33}S-$ ) としては  $R^{33}$  が水素を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい置換チオ基の例としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アシルチオ基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルチオ基におけるアシル基 ( $R^6CO-$ ) の  $R^6$  は前述のとおりである。これらの中ではアルキルチオ基、ならびにアリールチオ基がより好ましい。好ましい置換チオ基の具体例としては、

メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、エトキシエチルチオ基、カルボキシエチルチオ基、メトキシカルボニルチオ基等が挙げられる。

【0119】置換アミノ基 ( $R^{34}NH-$ 、( $R^{35}$ ) ( $R^{36}$ )  $N-$ ) としては、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  が水素を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。置換アミノ基の好ましい例としては、 $N$ -アルキルアミノ基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルアミノ基、 $N$ -アリールアミノ基、 $N$ 、 $N$ -ジアリールアミノ基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールアミノ基、アシルアミノ基、 $N$ -アルキルアシルアミノ基、 $N$ -アリールアシルアミノ基、ウレイド基、 $N'$ -アルキルウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアルキルウレイド基、 $N'$ -アリールウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアリールウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N'$ -アリールウレイド基、 $N$ -アルキルウレイド基、 $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアルキル- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアルキル- $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ -アリール- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアリール- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアリール- $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N'$ -アリール- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N'$ -アリール- $N$ -アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリロキシカルボニルアミノ基、 $N$ -アルキル- $N$ -アルコキシカルボニルアミノ基、 $N$ -アリール- $N$ -アルコキシカルボニルアミノ基、 $N$ -アリール- $N$ -アリロキシカルボニルアミノ基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルアミノ基、 $N$ -アルキルアシルアミノ基、 $N$ -アリールアシルアミノ基におけるアシル基 ( $R^{33}CO-$ ) の  $R^{33}$  は前述のとおりである。これらの内、より好ましいものとしては、 $N$ -アルキルアミノ基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルアミノ基、 $N$ -アリールアミノ基、アシルアミノ基等が挙げられる。好ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

【0120】置換カルボニル基 ( $R^{37}-CO-$ ) としては、 $R^{37}$  が一価の非金属原子団のものを使用できる。置換カルボニル基の好ましい例としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基、カルバモイル基、 $N$ -アルキルカルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルカルバモイル基、 $N$ -アリールカルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアリール

カルバモイル基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールカルバモイル基等が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げる事ができる。これらの内、より好ましい置換基としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基、カルバモイル基、 $N$ -アルキルカルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルカルバモイル基、 $N$ -アリールカルバモイル基等が挙げられ、更により好ましいものとしては、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基ならびにアリロキシカルボニル基が挙げられる。好ましい置換基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基、 $N$ -メチルカルバモイル基、 $N$ -フェニルカルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等が挙げられる。

【0121】置換スルフィニル基 ( $R^{38}-SO-$ ) としては  $R^{38}$  が一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい例としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィナモイル基、 $N$ -アルキルスルフィナモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルスルフィナモイル基、 $N$ -アリールスルフィナモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアリールスルフィナモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げる事ができる。これらの内、より好ましい例としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等が挙げられる。このような置換スルフィニル基の具体例としては、ヘキシルスルフィニル基、ベンジルスルフィニル基、トリルスルフィニル基等が挙げられる。

【0122】置換スルホニル基 ( $R^{39}-SO_2-$ ) としては、 $R^{39}$  が一価の非金属原子団のものを使用できる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げる事ができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げる事ができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基等が挙げられる。

【0123】スルホナト基 ( $-SO_3-$ ) は前述のとおり、スルホ基 ( $-SO_3H$ ) の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、ならびに金属イオン類 ( $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  等) が挙げられる。

【0124】カルボキシラート基 ( $-\text{CO}_2^-$ ) は前述のとおり、カルボキシル基 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ) の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、ならびに金属イオン類 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等) が挙げられる。

【0125】置換ホスホノ基とはホスホノ基上の水酸基の一つもしくは二つが他の有機オキシ基によって置換されたものを意味し、好ましい例としては、前述のジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、アルキルアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、モノアリールホスホノ基が挙げられる。これらの中ではジアルキルホスホノ基、ならびにジアリールホスホノ基がより好ましい。このような具体例としては、ジエチルホスホノ基、ジブチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等が挙げられる。

【0126】ホスホナト基 ( $-\text{PO}_3^{2-}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ) とは前述のとおり、ホスホノ基 ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) の、酸第一解離もしくは、酸第二解離に由来する共役塩基陰イオン基を意味する。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知

られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類、等)、ならびに金属イオン類 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等) が挙げられる。

【0127】置換ホスホナト基とは前述の置換ホスホノ基の内、水酸基を一つ有機オキシ基に置換したものの共役塩基陰イオン基であり、具体例としては、前述のモノアルキルホスホノ基 ( $-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$ )、モノアリールホスホノ基 ( $-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$ ) の共役塩基を挙げることができる。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類、等)、ならびに金属イオン類 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等) が挙げられる。


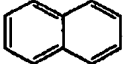
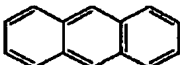
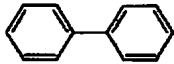
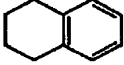
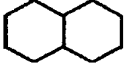

【0128】前記一般式 (I) 中、A 及び W の各構造は、より好ましくは、A が芳香族を含有する有機基、W がポリオキシアルキレン基を含有する非イオン性の有機基である。

【0129】なお、A-H および W-H の具体例を以下に示す。

【0130】

【化23】

## 【A-Hの例】

- |   |  |                 |
|---|--|-----------------|
| ① |   | $\log P = 2.05$ |
| ② |   | 3.05            |
| ③ |   | 4.05            |
| ④ |   | 3.73            |
| ⑤ |   | 3.27            |
| ⑥ |   | 3.33            |
| ⑦ |  | 2.38            |
| ⑧ | 直鎖又は分岐状 $C_nH_{2n+2}$ ( $n \geq 4$ の整数) 2.09 (ブタンのとき)                              |                 |
| ⑨ | 直鎖又は分岐状 $C_nH_{2n}$ ( $n \geq 4$ の整数)  |                 |
| ⑩ | 直鎖又は分岐状 $C_nH_{2n-2}$ ( $n \geq 4$ の整数)  |                 |

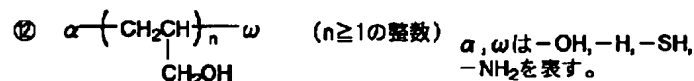
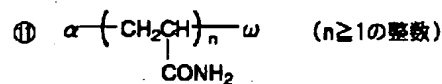
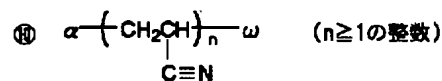
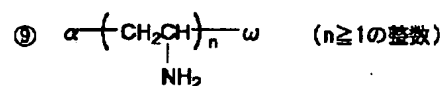
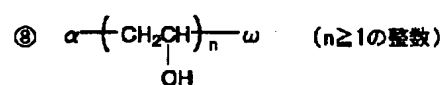
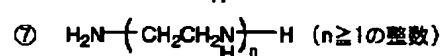
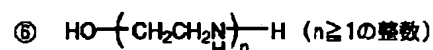
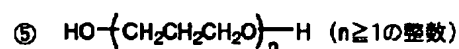
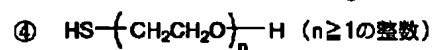
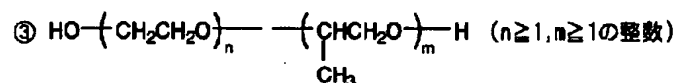
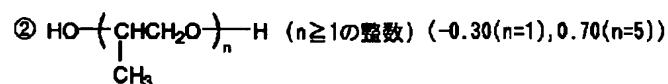
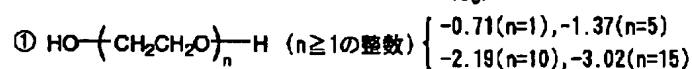
上記①～⑩の構造上に先に挙げた、炭化水素上の置換基を水素原子に対して置換していても良い。

【0131】

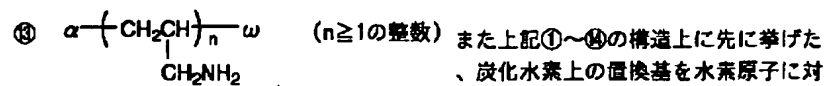
【化24】

【W-Hの例】

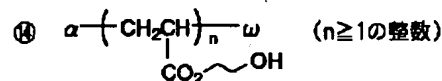
logP



$\alpha, \omega$ は $-\text{OH}, -\text{H}, -\text{SH}, -\text{NH}_2$ を表す。



また上記①～⑫の構造上に先に挙げた、炭化水素上の置換基を水素原子に対して置換していても良い。



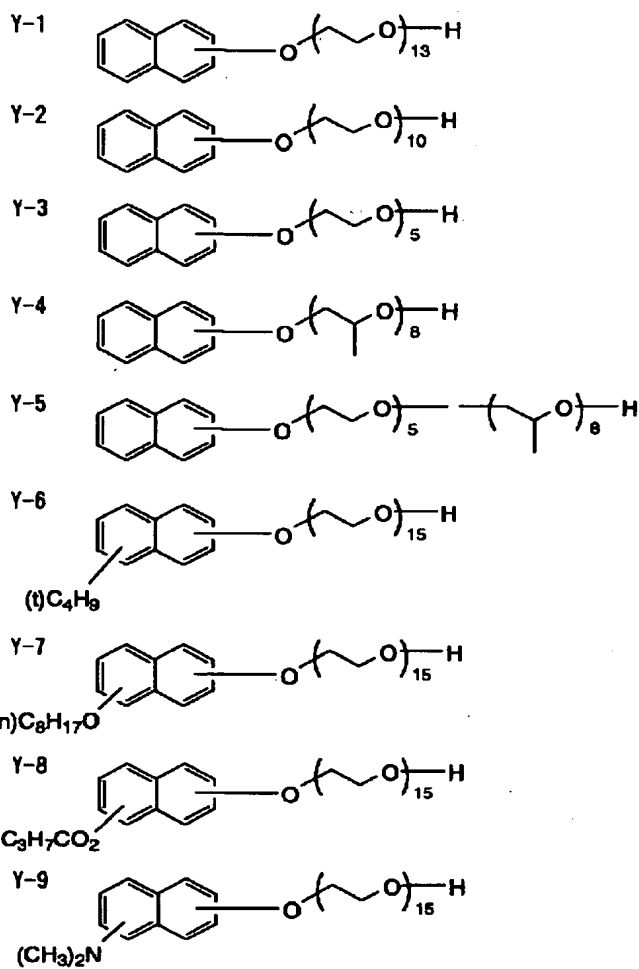
【0132】また、前記一般式(1)の非イオン性化合物の具体例を以下に示す。

【0133】

【化25】

## [一般式(I)の化合物の例]

A-W



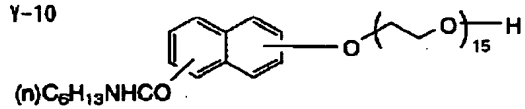
【0134】

【化26】

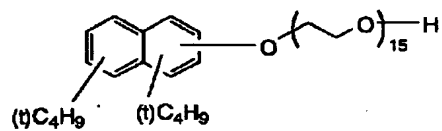
## [一般式(I)の化合物の例]

A-W

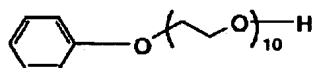
Y-10



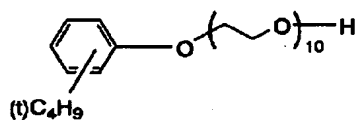
Y-11



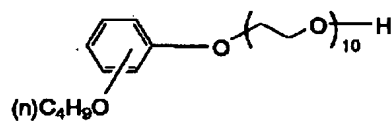
Y-12



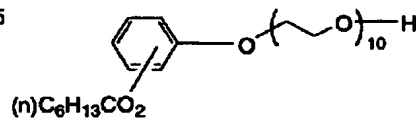
Y-13



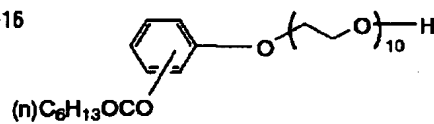
Y-14



Y-15



Y-16

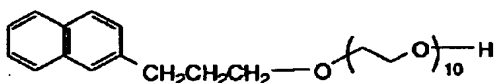
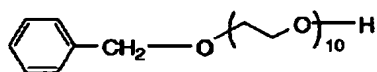
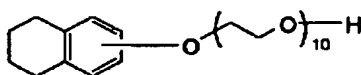
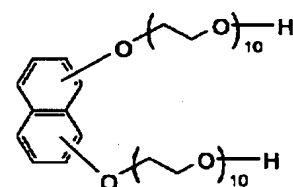
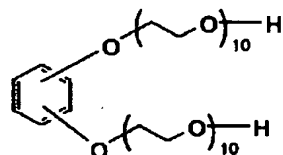
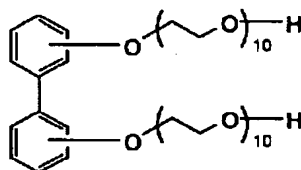


【0135】

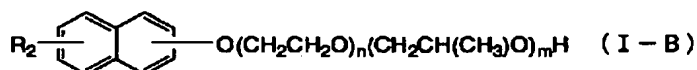
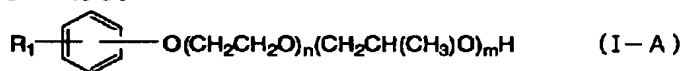
【化27】



A—W



【化28】



【0140】前記一般式（I-A）および（I-B）の化合物において、ポリオキシエチレン鎖の繰返し単位数は、好ましくは3～50、より好ましくは5～30である。ポリオキシプロピレン鎖の繰返し単位数は、好ましくは0～10、より好ましくは0～5である。ポリオキシエチレン部とポリオキシプロピレン部はランダムでもブロックの共重合体でもよい。前記一般式（I-A）および（I-B）で示されるノニオン芳香族エーテル系活性剤は、単独または2種類以上を組み合わせ使用

【０１４３】〔アルカリ剤〕本発明に使用される現像液は、上記一般式（１）で示される非イオン性化合物含有するアルカリ水溶液である。含有されるアルカリ剤は、たとえば第３リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、硼酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、および同リチウムなどの無機アルカリ剤があげられる。またモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノール

【0145】〔その他の成分〕本発明に使用される現像液には、上記の成分の他に、必要に応じて以下のような成分を併用することができる。例えば安息香酸、フタル酸、*p*-エチル安息香酸、*p*-*n*-プロピル安息香酸、*p*-イソプロピル安息香酸、*p*-*n*-ブチル安息香酸、*p*-*t*-ブチル安息香酸、*p*-*t*-ブチル安息香酸、*p*-2-ヒドロキシエチル安息香酸、デカン酸、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の有機カルボン酸；イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等の有機溶剤；その他、キレート剤、還元剤、染料、顔料、

硬水軟化剤、防腐剤等が挙げられる。さらに本発明の製版方法を、自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させても良い。

【0146】次いで、現像液性状についての詳細に説明する。

〔pH〕本発明の現像液はpH12.5のアリカリ水溶液であり、現像速度の点でより好ましくはpH10.0～12.5であり、最も好ましくは、pH11.0～12.5である。

〔電導度〕本発明の現像液の電導度は30mS/cm以下であり、現像速度の点でより好ましくは3～30mS/cmであり、最も好ましくは、3～15mS/cmである。

【0147】〔発砲性〕内径3cmの100ml透明ガラス瓶に現像液を30ml入れて、25℃で、1秒間に3回の速度で、ガラス瓶を上下に1分間振とうする。その後、静置し、泡が消えるまでの時間（消泡時間）を測定する。この時間が少ない方が発砲性が低くよい（消泡性が高い）。本発明の現像液は、好ましくは、発砲性が低く、消泡時間5分以下であり、現像処理時に発砲し現像処理工程に支障を来すことがない。

【0148】〔色〕本発明の現像液は無色、好ましくは水との誤認を防ぐ目的で、視認性が得られる程度の色が付いている。

〔粘度〕本発明の現像液の粘度は好ましくは、水希釈状態で25℃において1.0～10.0cpであり、円滑

<下塗り用液状組成物1>

フェニルホスホン酸

メタノール

水

【0153】（支持体3の製造）上記支持体1に下記の表面処理用下塗り液状組成物2をSi量が約0.001g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させたものを支持体3とした。

【0154】<下塗り用液状組成物2>下記成分を混合

ユニケミカル（株）ホスマーPE

メタノール

水

パラトルエンスルホン酸

テトラエトキシシラン

3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン

【0156】〔感材の製造例〕上述の支持体1～3上に、下記組成の光重合性組成物を乾燥塗布重量が表1中に示す量となるように塗布し、90℃で乾燥させ、感光層を形成した。続いて、この感光層上にポリビニルアルコール（ケン化度98モル%、重合度500）の3wt%

（感光層塗布液（光重合性組成物）：下記表-1に詳細を記載）

エチレン性不飽和結合含有化合物（A）

線状有機高分子重合体（B）

2重量部

800重量部

50重量部

な現像処理が行える。

【0149】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0150】〔支持体の製造例〕

（支持体1：陽極酸化アルミニウム支持体の製造）厚さ0.30mmの材質1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で、水洗後、20%HNO<sub>3</sub>で中和洗浄、水洗した。これをVA=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で300クーロン/dm<sup>2</sup>の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ0.45μm（Ra表示）であった。ひきつづいて30%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、33℃、20%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中で、砂目立てした面に陰極を配置して、電流密度5A/dm<sup>2</sup>において50秒間陽極酸化したところ、厚さが2.7g/m<sup>2</sup>であった。これを支持体1とした。

【0151】（支持体2の製造）上記支持体1に下記の表面処理用下塗り液状組成物1をP量が約0.05g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させたものを支持体2とした。

【0152】

攪拌し、約5分後に発熱が見られ、60分間反応させた後、内容物を別の容器に移し、メタノールをさらに3万重量部加えたものを液状組成物2とした。

【0155】

20重量部

130重量部

20重量部

5重量部

50重量部

50重量部

の水溶液を乾燥塗布重量が2.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で1分半乾燥させ、感光性平版印刷版（感材）を得た。

【0157】

a 重量部

b 重量部

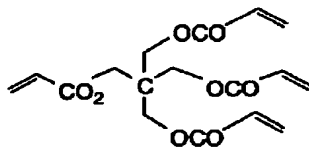
増感剤 (C)	0.15重量部
光開始剤 (D)	0.30重量部
添加剤 (S)	0.50重量部
フッ素系界面活性剤	0.03重量部
(メガファックF-177: 大日本インキ化学工業(株)製)	
熱重合禁止剤	0.01重量部
(N-ニトロソヒドロキシルアミンアルミニウム塩)	
ε 型の銅フタロシアニン分散物	0.2 重量部
メチルエチルケトン	30.0 重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	30.0 重量部

【0158】なお、感光層塗布液に用いる、エチレン性 不飽和結合含有化合物 (A)、線状有機高分子重合体 (B)、増感剤 (C)、光開始剤 (D)、添加剤 (S) を以下に示す。

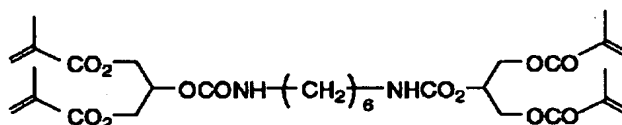
【0159】

【化29】

(A-1)



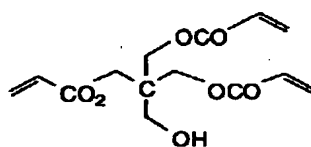
(A-2)



(A-3)



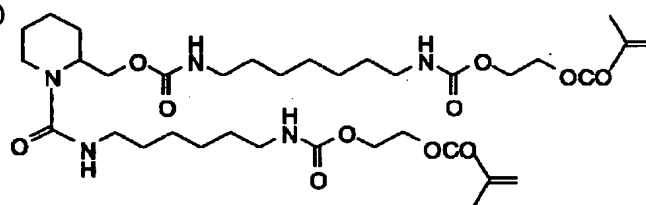
(50wt%)



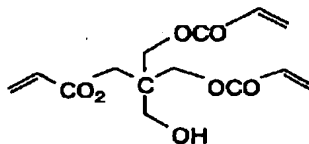
(50wt%)

の混合物

(A-4)



(50wt%)

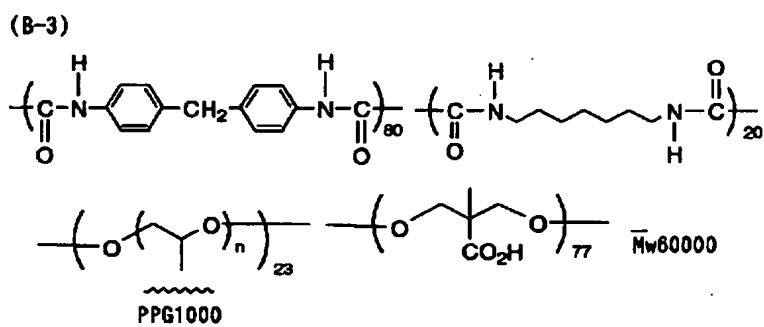
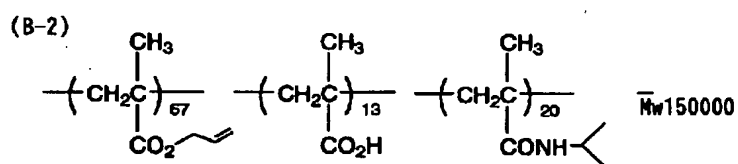
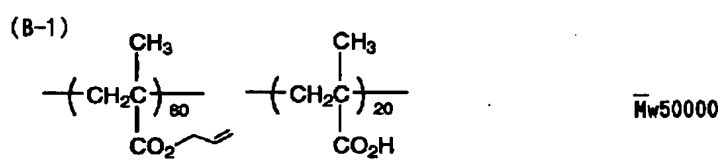


(50wt%)

の混合物

【0160】

【化30】



【0161】

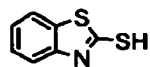
20 【化31】

## 共開始剤 (添加剤)

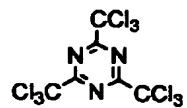
(H1)



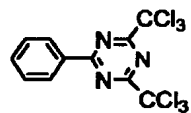
(H2)



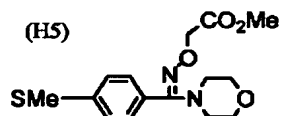
(H3)



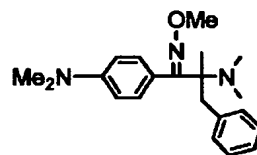
(H4)



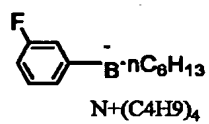
(H5)



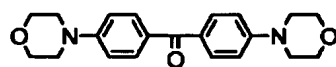
(H6)



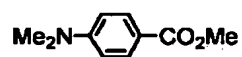
(H7)



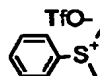
(H8)



(H9)



(H10)

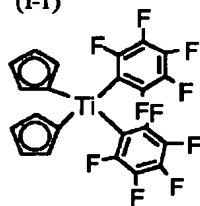


【0162】

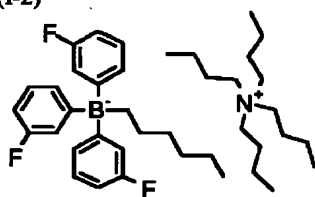
【化32】

## 開始剤

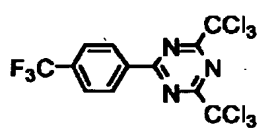
(I-1)



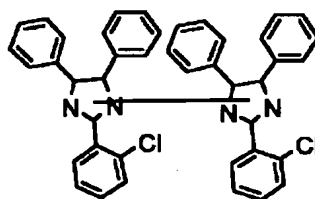
(I-2)



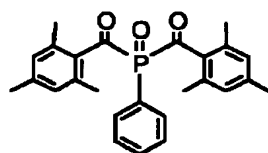
(I-3)



(I-4)

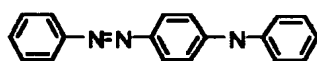


(I-5)

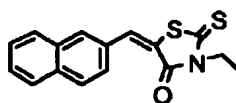


## 比較色素

(DR-1)



(DR-2)



【0163】

【表1】

表中、画流は画像流れを意味する。  
(表1)

(表1)											
	A	(a重量部)	B	(b重量部)	開始剤	増感色素	添加剤	支持体	感光層酸 価	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	
実施例	感材1	A1	1.7	B1	1.9	I-1	C1	H1	1	0.45	1.0
	感材2	A1	1.7	B2	1.9	I-1	C19	H2	2	0.42	1.2
	感材3	A1	1.6	B1	2.0	I-1	C5	H3	3	0.71	1.2
	感材4	A1	1.7	B2	1.9	I-1	E7	H5	2	0.48	1.3
	感材5	A3	1.7	B2	1.9	I-1	C20	H6	2	0.45	0.9
	感材6	A4	1.7	B2	1.9	I-1	E8	H9	2	0.48	1.5
	感材7	A2	2.3	B3	2.0	I-1	E39	H8	3	0.48	1.4
	感材8	A1	1.7	B2	1.9	I-2	C1	H2	2	0.43	1.7
	感材9	A2	1.7	B2	1.9	I-2	C11	H3	1	0.43	1.5
	感材10	A1	1.7	B2	1.9	I-2	C28	H4	2	0.48	1.3
	感材11	A3	1.7	B2	1.9	I-2	C12	H8	2	0.45	0.9
	感材12	A4	1.7	B2	1.9	I-2	D2	H10	2	0.48	1.5
	感材13	A2	1.3	B1	1.5	I-2	D8	H9	2	0.34	1.6
	感材14	A1	1.3	B2	1.9	I-3	C6	H1	1	0.36	1.8
	感材15	A3	1.3	B3	1.6	I-3	E19	H7	3	0.35	1.0
	感材16	A4	1.8	B2	2.2	I-3	E11	H9	1	0.42	1.2
	感材17	A1	1.7	B1	1.9	I-4	C9	H2	1	0.45	1.0
	感材18	A1	1.7	B2	1.9	I-4	C16	H4	2	0.42	1.2
	感材19	A1	1.5	B1	2.0	I-4	E7	H7	3	0.71	1.2
	感材20	A2	2.3	B3	2.0	I-5	C20	H2	3	0.48	1.4
	感材21	A1	1.7	B2	1.9	I-5	C10	H8	2	0.43	1.7
	感材22	A2	1.7	B2	1.9	I-6	C16	H9	1	0.43	1.5
比較例	感材A	A2	1.3	B1	1.5	I-2	無し	H9	2	0.34	1.6
	感材B	A1	1.7	B2	1.9	I-1	DR-1	H5	2	0.43	1.7
	感材C	A1	1.7	B1	1.9	I-1	DR-2	H1	1	0.45	1.0

【0164】※感光層酸価は感光層1gあたりに含有される酸量を水酸化ナトリウム滴定により測定後、算出した実測値である。

【0165】〔現像液例〕下記組成の現像液を調製した。

【0166】

(実施例：現像液1～20：下記表-2に詳細を記載)

アルカリ	(X)	x	g
一般式(I)の化合物	(Y)	5.0	g
キレート剤	(Z)	0.1	g
添加剤1	(P)	1.0	g
添加剤2	(Q)	1.0	g
水		(92.9-x)	g

【0167】なお、現像液に用いる、キレート剤(Z)、添加剤1(P)、添加剤2(Q)を以下に示す。

【0168】

〔化33〕



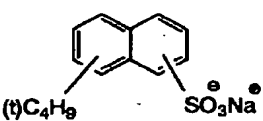
(Z-1) エチレンジアミンテトラ酢酸・4 Na塩

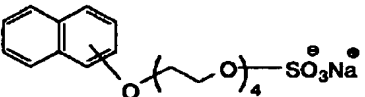
(Z-2) クエン酸

(Z-3) ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸・3 K塩

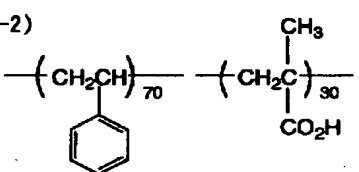
(P-1)  $(n)\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

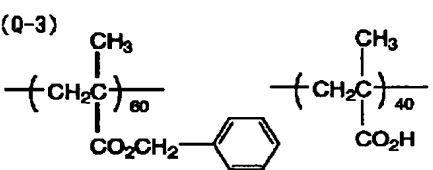
(P-2)  $(n)\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{H}$

(P-3) 

(P-4) 

(Q-1)  $(i)\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$

(Q-2)  (重量平均分子量2万)

(Q-3)  (重量平均分子量3万)

【0169】

【表2】

表-2

	X (xg)	Y	Z	P	Q
実施例：現像液 1	NaOH (0.15g)	Y-1	Z-1	なし	なし
現像液 2	KOH (0.15g)	Y-1	Z-1	なし	なし
現像液 3	KOH (0.20g)	Y-1	Z-1	P-1	Q-1
現像液 4	KOH (0.15g)、モノタールアミン (1.35g)	Y-1	Z-1	なし	なし
現像液 5	KOH (0.15g)、モノタールアミン (1.35g)	Y-1	Z-1	なし	なし
現像液 6	KOH (0.15g)	Y-1	なし	なし	なし
現像液 7	KOH (0.15g)	Y-4	Z-1	なし	なし
現像液 8	KOH (0.15g)	Y-6	Z-1	なし	なし
現像液 9	KOH (0.15g)	Y-7	Z-1	なし	なし
現像液 10	KOH (0.15g)	Y-10	Z-1	なし	なし
現像液 11	KOH (0.15g)	Y-13	Z-1	なし	なし
現像液 12	KOH (0.15g)	Y-17	Z-1	なし	なし
現像液 13	KOH (0.15g)	Y-21	Z-1	なし	なし
現像液 14	KOH (0.15g)	Y-1	Z-2	なし	なし
現像液 15	KOH (0.15g)	Y-1	Z-3	なし	なし
現像液 16	KOH (0.15g)	Y-1	Z-1	P-2	なし
現像液 17	KOH (0.15g)	Y-1	Z-1	P-3	なし
現像液 18	KOH (0.15g)	Y-1	Z-1	P-4	なし
現像液 19	KOH (0.15g)	Y-1	Z-1	P-2	Q-2
現像液 20	KOH (0.15g)	Y-1	Z-1	P-2	Q-3
比較例：現像液 1	KOH (0.15g)	なし	なし	なし	なし
現像液 2	KOH (0.15g)	なし	Z-1	なし	なし
現像液 3	KOH (2.0g)	Y-1	Z-1	なし	なし
現像液 4	富士写真フイルム(株)製の珪酸塩系LP-D現像液を水で10倍希釈したもの				
現像液 5	富士写真フイルム(株)製の有機アルカリ系DN-3C現像液を水で5倍に希釈したもの				

【0170】〔現像液性状試験〕本明細書に記載の各検査方法に従って、上記表-2の現像液の物性について調査した結果を下記表-3示す。

【0171】

〔表3〕

	pH	電導度 (mS/cm)
実施例：現像液 2	11.5	5
現像液 3	12.3	8
現像液 5	11.9	6
現像液 6	11.8	4
現像液 7	11.5	5
現像液 16	11.8	6
比較例：現像液 1	11.6	5
現像液 2	11.5	5
現像液 3	12.8	25
現像液 4	12.8	32
現像液 5	10.0	7

【0172】〔印刷等評価〕上記表-1の感材と表-2の現像液を組み合わせた際の結果について下記表-4にまとめた。また、露光、印刷、現像条件は以下のものを使用した。

（現像性の評価）上述の塗布感材を未露光のまま現像後、版の色を目視評価。残膜がある場合、感光層の色が残る。

【0173】（耐刷性および印刷汚れ性の評価）上述の塗布感材を、405nm、30mWのviolet LD（内面

ドラム型実験機）で100μ/cm<sup>2</sup>の露光（標準露光条件）で4000dpiにて175線/インチの条件で、ベタ画像と1～99%の網点画像（1%刻み）を走査露光した後、各種現像液およびフィニッシングガム液FP-2W（富士写真フイルム製）を仕込んだ自動現像機（富士写真フイルム製LP-850P2）で標準処理を行い平版印刷版を得た。（露光後のプレヒートは版面到達温度が100℃、現像液への浸漬時間15秒である。）続いて、得られた平版印刷版の印刷汚れ性について、三菱重工製ダイヤIF2型印刷機で、大日本インキ社製GEOS G紅（S）を使用して印刷し、非画像部のインキ汚れを目視で評価した。

【0174】（現像カスの評価）上述の塗布感材20m<sup>2</sup>を上述の現像液（1リットル）中で現像後、1ヶ月放置し沈降した現像カスの有無を調査した。この結果も表-4に示す。

【0175】

〔表4〕

(表4)

	感材例	現像液例	感度 mJ/cm <sup>2</sup>	フレアカブリ	現像カス 発生
実施例01	感材1	現像液1	0.18	無し	無し
実施例02	感材2	現像液2	0.13	無し	無し
実施例03	感材3	現像液3	0.2	無し	無し
実施例04	感材4	現像液4	0.15	無し	無し
実施例05	感材5	現像液5	0.17	無し	無し
実施例06	感材6	現像液6	0.13	無し	無し
実施例07	感材7	現像液7	0.16	無し	無し
実施例08	感材8	現像液8	0.23	無し	無し
実施例09	感材9	現像液9	0.31	無し	無し
実施例10	感材10	現像液10	0.25	無し	無し
実施例11	感材11	現像液11	0.4	無し	無し
実施例12	感材12	現像液12	0.38	無し	無し
実施例13	感材13	現像液13	0.41	無し	無し
実施例14	感材14	現像液14	0.33	無し	無し
実施例15	感材15	現像液15	0.24	無し	無し
実施例16	感材16	現像液16	0.51	無し	無し
実施例17	感材17	現像液17	0.42	無し	無し
実施例18	感材18	現像液18	0.45	無し	無し
実施例19	感材19	現像液19	0.4	無し	無し
実施例20	感材20	現像液20	0.39	無し	無し
比較例1	感材21	比較1	0.38	有り	カス析出
比較例2	感材22	比較2	0.39	有り	カス析出
比較例3	感材6	比較3	1.55	有り	カス析出
比較例4	感材10	比較4	0.29	有り	カス析出
比較例5	感材14	比較5	残膜	有り	カス析出
比較例6	感材A	現像液1	10.0	—	無し
比較例7	感材B	現像液2	6.0	無し	無し
比較例8	感材C	現像液3	6.0	無し	無し

【0176】表-4から明らかなように本発明の現像液は現像性良好であり、感度と印刷汚れを両立、さらに現像カスを発生せず処理安定性が良好である。

【0177】〔現像挙動調査〕本明細書に記載の検査方法により表-4の実施例及び比較例について、現像挙動等の調査を行った結果を表-5に示す。

【0178】

【表5】

&lt;表-5&gt;

	感材例	現像液例	未露光部現像速度 ( $\mu\text{m/s}$ )	露光部現像液浸透速度 ( $\mu\text{m/s}$ )	溶解挙動 (干渉波の有無)
実施例2	2	2	0.2	0.005	あり
比較例1	2	比較1	0.005	0.005	なし
2	2	比較2	0.005	0.005	なし
3	2	比較3	0.01	0.15	なし
4	2	比較4	0.01	0.15	なし
5	2	比較5	0.05	0.2	なし

【0179】

【発明の効果】本発明に従い、特定の増感色素含有感光性平板印刷版を、特定の現像液を用いて現像して製版す

ることにより、光カブリによる印刷汚れがほとんど見られない非常に硬調な画像が得られ、かつ、現像カスを大幅に減らすことで処理安定性をも向上する事ができた。

フロントページの続き

(72)発明者 近藤 俊一  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真  
真フィルム株式会社内

40

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AB03 AC01 AD01  
BC13 BC42 CA41 CC04 CC20  
FA10 FA17  
2H084 AA30 BB02 BB04 BB13 CC05  
2H096 AA06 BA05 BA06 CA03 EA04  
EA23 GA09 GA10 GA11 GA12  
GA13  
2H114 AA04 AA14 AA16 AA22 AA23  
BA02 DA04 DA73 EA02 GA03  
GA05 GA06 GA09